

НАФИКОВА РАЙЛЯ ФААТОВНА

**МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2009

Работа выполнена в Стерлитамакском открытом акционерном обществе «Каустик» и Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный консультант:	доктор технических наук, профессор Дебердеев Рустам Якубович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич доктор химических наук, профессор Навроцкий Валентин Александрович доктор технических наук, профессор Косточко Анатолий Владимирович
Ведущая организация	Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «16 декабря» 2009 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 9 ноября 2009 года



Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Поливинилхлорид (ПВХ) является основой многих композиционных материалов и занимает одно из ведущих мест по объему производства среди термопластичных полимеров. Ежегодное потребление ПВХ в мире (по данным за 2008г.) достигает 35 млн. т и имеет устойчивую тенденцию к дальнейшему росту. Залог коммерческого успеха ПВХ - возможность переработки его в широкий ассортимент материалов и изделий практически любыми способами. В настоящее время ПВХ на 69 % обеспечивает рынок пластиковых конструкционных материалов, преобладает в производстве трубопроводов и фитингов, наружной облицовки стен, окон, материалов для декорирования.

В развитии производства ПВХ и непрерывном расширении областей его применения ведущее место занимают успехи в области создания стабилизирующих добавок, применяющихся в процессе переработки и эксплуатации полимера, поскольку переработка ПВХ в силу его аномально низкой термоустойчивости невозможна без эффективной стабилизации.

Современный ассортимент стабилизаторов ПВХ весьма широк, основной удельный вес среди которых занимают металлосодержащие добавки – карбоксилаты двухвалентных металлов, преимущественно стеараты кальция, бария, цинка и свинца. Их основные функции – связывание элиминирующего при распаде ПВХ хлористого водорода и ослабление разрушающего действия механических воздействий, особенно интенсивных при термомеханической переработке ПВХ. Однако с недавнего времени конкуренцию традиционным стабилизаторам начали составлять нетоксичные стабилизирующие системы полифункционального действия. Это обусловлено тем, что переработка ПВХ - композиций в новые конструкционные материалы предъявляет повышенные требования к добавкам (стабилизаторам, смазкам), которые должны обеспечивать экологическую безопасность, высокую термо-, и цветостабильность, хорошую окраску конечных изделий при максимальной производительности технологического оборудования. Интерес к полифункциональным добавкам связан одновременно и с экономикой, использование их в практике создания ПВХ - композиций позволяет существенно уменьшить расход стандартных стабилизаторов, снижая тем самым себестоимость полимерных изделий.

Несмотря на растущие потребности рынка и наличия достаточно широкой сырьевой базы в России ассортимент добавок, обеспечивающих данный комплекс свойств, весьма ограничен, поэтому потребности отечественного рынка в комплексных стабилизаторах полифункционального действия в основном удовлетворяются поставками зарубежных компаний.

В этой связи задача создания новых металлосодержащих добавок для поливинилхлорида полифункционального действия, обеспечивающих эффективную стабилизацию и переработку ПВХ, а также разработка технологических процессов их получения, характеризующихся высокой производительностью, энерго-, ресурсосбережением и экологической безопасностью, представляется научно значимой и актуальной.

Не менее важным является также разработка рецептур конкурентоспособных ПВХ материалов с использованием новых химикатов добавок.

Тема диссертационной работы соответствует планам научно-исследовательских работ ИПЦ ОАО «Каустик», направленным на создание эффективных металлсодержащих добавок ПВХ и тематическим планом Министерства образования РФ «Исследование фундаментальных закономерностей синтеза multifunctional стабилизаторов для галогенидсодержащих полимеров. Поиск новых эффективных способов модификации и стабилизации полимеров» (№ рег. 2.4.01Ф. Код ГРНТИ – 31.25.17; 31.25.19).

Цель работы. Создание высокоэффективных нетоксичных металлсодержащих добавок полифункционального действия для ПВХ-композиций на основе доступного отечественного сырья, разработка ресурсосберегающих экологически чистых технологий их производства, а также выявление прикладных аспектов использования новых металлсодержащих добавок.

Для этого решались следующие задачи:

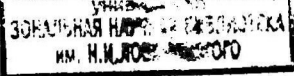
- создание металлсодержащих смазок полифункционального действия для ПВХ композиций включающие моноэфиры глицерина на основе олеиновой, стеариновой кислот и α -разветвленных монокарбоновых кислот $C_{10}-C_{22}$ (ВИК), карбоксилаты Me^{2+} (Ca, Zn, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn), а также антиоксиданты (сера, дифенилпропан), обеспечивающие повышение стабильности полимера, улучшение перерабатываемости композиций и эксплуатационных характеристик материалов; разработка энерго-, ресурсосберегающего малоотходного способа их получения;

- изучение влияния металлсодержащих термостабилизаторов - простых, соосажденных стеаратов двухвалентных металлов, полученных по одностадийному способу на технологические и эксплуатационные свойства ПВХ композиций; исследование основных закономерностей процесса взаимодействия стеариновой кислоты с оксидами кальция, бария в суспензии и разработка одностадийной экологически безопасной технологии получения стеаратов Me^{2+} ;

- повышение технологических свойств композиций ПВХ, улучшение эксплуатационных характеристик полимерных изделий с использованием смешанных карбоксилатов кальция полученных на основе стеариновой кислоты и продуктов взаимодействия фталевого или малеинового ангидрида с бутанолом, этиленгликолем, глицерином, разработка способа получения новых стабилизаторов ПВХ полифункционального действия - смешанных карбоксилатов Me^{2+} ;

- разработка рецептур поливинилхлоридных материалов различного назначения с использованием новых полифункциональных металлсодержащих добавок.

Научная новизна работы. Созданы нетоксичные металлсодержащие смазки полифункционального действия для ПВХ композиций с оптимальным сочетанием синергических компонентов: моноэфиров глицерина на основе олеиновой, стеариновой кислот, α -разветвленных монокарбоновых кислот $C_{10}-C_{22}$ (ВИК), карбоксилатов Me^{2+} (Ca, Zn, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn), антиоксидантов (сера, дифенилпропан). Установлено, что полифункциональность действия металлсодержащих смазок проявляется в повышении текучести расплава, динамической термостабильности ПВХ композиций, увеличении индукционного



периода до начала выделения HCl, снижении скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ и стабилизации вязкости пластизолов. Выявлено, что при сочетании моноэфиров глицерина, карбоксилатов Ca-Zn, Zn-Mg и антиоксидантов достигается максимальный синергический эффект по показателям термо- и цветостабильности.

Предложен энерго-, ресурсосберегающий экологически безопасный способ получения нетоксичных металлосодержащих смазок сложноэфирного типа полифункционального действия для ПВХ композиций, заключающийся в проведении реакции этерификации олеиновой, стеариновой и высших изомерных альфа-разветвленных монокарбоновых кислот глицерином, в присутствии образующихся *in situ* карбоксилатов Me^{2+} -термостабилизаторов ПВХ. Определены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие получение металлосодержащих смазок с высоким выходом. Показано, что образующиеся карбоксилаты Me^{2+} сначала эффективно катализируют реакцию этерификации органических монокарбоновых жирных кислот глицерином, затем включаются в состав смазок для увеличения их термостабильности. Выявлена эффективность применения серы и ДФП в качестве ингибиторов термоокисления моноэфиров глицерина при получении металлосодержащих смазок.

Разработан принципиально новый экологический безопасный одностадийный способ получения металлосодержащих стабилизаторов ПВХ - простых и соосажденных стеаратов Me^{2+} . Выявлены особенности протекания реакции стеариновой кислоты с гидроксидом Me^{2+} в суспензии при 50-70°C. Впервые показано, что химический процесс лимитируется скоростью диффузии ограниченно-растворимого в дисперсионной среде гидроксида Me^{2+} через слой образующегося на поверхности частиц стеариновой кислоты продукта реакции, при этом и дисперсионная среда, и неионогенные ПАВ способствуют протеканию химической реакции по законам гетерофазного процесса, который отнесен к специальной группе топохимических реакций, с реализацией *in situ* эффекта Ребиндера. Установлено, что полученные по новой одностадийной технологии простые и соосажденные стеараты Me^{2+} отличаются низким значением удельной электрической проводимости водной вытяжки из-за полного отсутствия в составе хлоридов натрия (калия), высокой дисперсностью и однородностью частиц по размерам, вследствие чего обеспечиваются более высокие эксплуатационные свойства ПВХ материалов.

Впервые получены металлосодержащие стабилизаторы ПВХ - смешанные карбоксилаты кальция полифункционального действия на основе стеариновой кислоты и продуктов взаимодействия малеинового и фталевого ангидридов с бутанолом, этиленгликолем и глицерином, а также с ВИК. Установлено, что смешанные карбоксилаты Me^{2+} в ПВХ композициях проявляют свойства термо-, цветостабилизаторов и смазок, обеспечивая высокие технологические свойства композиций при переработке и улучшают эксплуатационные свойства ПВХ материалов.

Практическая значимость работы. На основе выполненных исследований расширен ассортимент используемых в поливинилхлоридных композициях нетоксичных металлосодержащих добавок полифункционального действия, позволяющих повысить технологические свойства ПВХ композиций, производи-

тельность перерабатывающего оборудования, эксплуатационные свойства полимерных изделий, а также снизить общее количество вводимых в композиции стабилизаторов.

С использованием металлосодержащих добавок полифункционального действия разработаны и внедрены композиции для получения поливинилхлоридных материалов, в частности кабельных пластикатов марок ОМ-40 (черн., белый), НГП 40-32, труб электротехнического назначения, профильно-погонажных изделий, пластизольной пасты для декоративных скатертей, клеящей пасты для производства многослойного линолеума. При получении труб, профильно-погонажных изделий с использованием металлосодержащих смазок снижается температура переработки ПВХ композиций, повышается производительность экструзионной линии на 5-10%, улучшаются термо-, цветостабильность, а также внешний вид полимерных изделий: поверхность становится ровной, глянцевой, полностью устраняется эффект «меления». Введение металлосодержащих смазок в рецептуры кабельных пластикатов позволяет повысить технологичность переработки композиций (термостабильность, текучесть расплава), получать более однородные по размеру гранулы, уменьшить слипаемость их при пневмотранспортировке. В композициях ПВХ пластизолой металлосодержащие смазки являются эффективными регуляторами вязкости и улучшают эксплуатационные свойства готовых изделий.

Проведенные исследования позволили создать ряд новых энерго-, ресурсосберегающих экологически безопасных технологий получения металлосодержащих добавок ПВХ полифункционального действия, в частности простых, соосажденных стеаратов Me^{2+} , смешанных карбоксилатов кальция, металлосодержащих смазок.

Одностадийный способ получения стеаратов кальция и бария внедрен в промышленное производство на Опытном заводе Академии наук Республики Башкортостан и Стерлитамакском ОАО «Каустик». Экономический эффект составляет 5000-6000 руб./т.

Технология производства металлосодержащих смазок внедрена на Стерлитамакском ОАО «Каустик». Способы получения металлосодержащих добавок полифункционального действия и рецептуры ПВХ материалов защищены патентами Российской Федерации.

Достоверность результатов.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием в работе современных физико-химических методов исследований: хроматография, ИК-спектроскопия, импульсный метод ЯМР, электронная микроскопия, ротационная вискозиметрия, пластограф Брабендера. Эффективность полученных металлосодержащих добавок подтверждаются результатами испытаний научно-производственных центров, таких как испытательный центр по сертификации строительной продукции (ИЦССП) «Татстройтрест» при Казанской государственной архитектурно-строительной академии и ОАО ДПО «Пластик» г. Дзержинск.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Химия и химические технологии - настоящее и будущее», Стерлитамак, 1999; на VII

Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. «Олигомеры 2000», Пермь, 2000; на II Всероссийской научно-практической конференции «Отходы-2000, Уфа, 2000; на IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров», Москва, 2001; на X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», Казань, 2001; на Республиканской научно-практической конференции «Проблемы интеграции науки, образования и производства Южного региона Республики Башкортостан», Салават, 2001; на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003 г.; на Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности», Уфа, 2004 г., на IX Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров, Одесса, 2005 г, научно-практической конференции «Полимерные материалы XXI века», Москва, 2006 г.; на Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров», Уфа, 2006 г; на Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия – 2006», Уфа, 2006 г., на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 2007г.

Изобретение «Способ получения металлосодержащих смазок для ПВХ» в Республиканском конкурсе «Изобретатель 2005» получило первое место и медаль в номинации «Химическая и нефтехимическая промышленность».

Личный вклад автора Результаты теоретических и экспериментальных исследований, включенные в диссертацию, получены автором лично или при ее непосредственном руководстве. Автору принадлежит решающая роль в постановке цели и задач исследования, обобщении и интерпретации представленных результатов и формулировке научных выводов.

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано более 68 работ, наиболее значимые из которых приведены в автореферате, в том числе 11 статей в рекомендованных ВАК изданиях и 15 патентов Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, приложения и изложена на 315 страницах, включающих 71 рисунок, 51 таблицу. Список цитированной литературы содержит 323 наименование.

Вдохновителем данной работы является Заслуженный деятель науки РФ д.х.н., проф. Карл Самойлович Минскер, автор хранит в душе добрую и светлую память о нем, как о прекрасном человеке, добром учителе, выдающемся ученом.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Мазиню Л.А., д.х.н., проф. Ахметханову Р.М., а также сотрудникам ИПЦ ОАО «Каустик», ГОУ ВПО КГТУ за поддержку и помощь при выполнении настоящей работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель, задачи работы, научная новизна и практическая значимость.

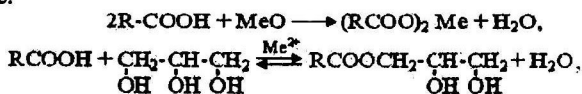
В первой главе диссертации дан анализ имеющихся литературных данных по современному состоянию промышленности ПВХ, изложены проблемы, стоящие при переработке данного полимера, а также достижения в области синтеза и производства химикатов-добавок, в том числе карбоксилатов Me^{2+} , сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и органических кислот. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2008 г. включительно.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Глава 3. Металлсодержащие смазки полифункционального действия

Увеличение масштабов производства поливинилхлоридных изделий требует применения современного высокопроизводительного оборудования. При использовании такого перерабатывающего оборудования, возникает необходимость дополнительной стабилизации ПВХ-композиций для защиты полимера от термомеханической деструкции. Для решения этой задачи широкое применение получили внутренние смазки, снижающие трение возникающие между молекулярными цепочками ПВХ при его переработке и ослабляющие разрушающие действия механических напряжений. В России, из-за отсутствия эффективных отечественных стабилизирующих смазок полифункционального действия, отвечающих современным требованиям переработчиков ПВХ, в основном, используются импортные смазки.

Вышеизложенное определяет необходимость проведения исследований по созданию смазок полифункционального действия с оптимальным сочетанием синергетических компонентов: моноэфиров глицерина на основе олеиновой, стеариновой кислот, ВИК, карбоксилатов Me^{2+} (Ca, Zn, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn), антиоксидантов. Исходя из этого изучены особенности протекания реакции этерификации ВИК, олеиновой, стеариновой кислот глицерином в присутствии в качестве катализаторов процесса карбоксилатов Ca, Zn, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn. При этом впервые использован принципиально новый подход при получении моноэфиров глицерина, а именно то, что катализаторы процесса образуются *in situ*, взаимодействием вышеуказанных кислот с соответствующими оксидами Me^{2+} , затем остаются в составе моноэфиров глицерина в качестве термостабилизаторов - акцепторов HCl, следовательно, процесс протекает в две последовательные реакции по схеме:



где $\text{R} = \text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-$; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$;
 $n = 3-9$; $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$.

Результаты изучения кинетики этерификации ВИК глицерином в присутствии карбоксилата цинка при концентрациях 0,056 - 0,12 моль/л показали, что

карбоксилат цинка катализирует процесс этерификации. С увеличением его концентрации скорость реакции увеличивается. При проведении реакции этерификации без катализатора, процесс протекал длительно, а выход образующихся эфиров за 18 часов не превышал $86 \pm 1\%$ (рис.1).

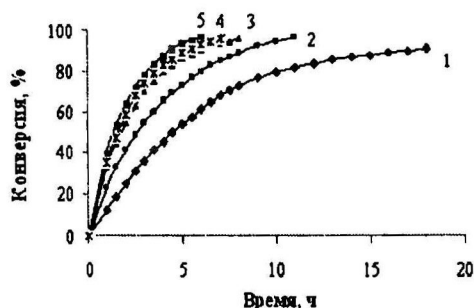


Рис. 1. Конверсионные зависимости этерификации ВИК глицерином в присутствии карбоксилата цинка при концентрации, моль/л: 1 - 0; 2 - 0,056; 3 - 0,072; 4 - 0,12; 5 - 0,096. Мольное соотношение глицерин: ВИК = 1:1, температура 195°C

Карбоксилаты кальция и магния также проявляют каталитическую активность, хотя и несколько уступают по активности карбоксилату цинка. По каталитической активности в реакции этерификации органических монокарбоновых жирных кислот глицерином карбоксилаты металлов располагаются в ряд: $\text{Zn}(\text{OOCR})_2 > \text{Mg}(\text{OOCR})_2 > \text{Ca}(\text{OOCR})_2$.

В присутствии соосажденных карбоксилатов Zn-Mg и Zn-Ca процесс также протекает без затруднений, продукты получаются с выходами более 98,5%. По каталитической активности они занимают промежуточные положения между соответствующими простыми карбоксилатами Me^{2+} . Аналогичные закономерности по активности катализаторов получены и при синтезе моноэфиров глицерина на основе олеиновой и стеариновой кислот. Общей закономерностью при этерификации ВИК, стеариновой, олеиновой кислот глицерином в присутствии всех исследованных нами карбоксилатов Me^{2+} является то, что в области концентрации 0,056–0,096 моль/л константа скорости реакции прямо пропорциональна концентрации карбоксилатов Me^{2+} (рис.2).

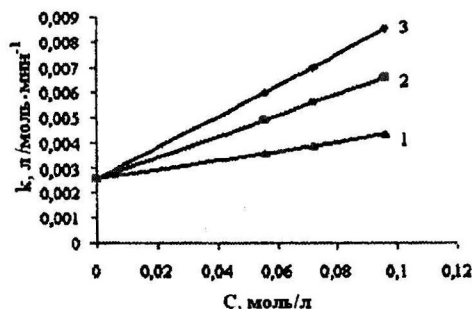


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции этерификации ВИК глицерином от концентрации катализатора:
1 – карбоксилат кальция;
2 – карбоксилат магния;
3 – карбоксилат цинка.

Дальнейшее увеличение концентрации катализатора в меньшей степени влияет на скорость реакции и приводит к некоторому ее снижению. Поскольку эти аномалии нами не изучались, концентрацию карбоксилатов Me^{2+} равную 0,096 моль/л выбрали как оптимальную при получении металлосодержащих смазок.

В отношении влияния кислот обнаружена следующая закономерность - кислоты с прямой цепью (олеиновая, стеариновая) реагируют легко, процесс этерификации начинается при температуре 130°C и интенсивно протекает при 150-160°C, количественные выходы продуктов достигаются за 3-4 часа. При прочих равных условиях этерификация ВИК глицерином требует достаточно высоких (185-195°C) температур, это связано с наличием разветвления в углеродной цепи ВИК. Метильные группы у алфа-углеродного атома, обладающие донорным эффектом компенсируют положительный заряд на атоме углерода, уменьшая тем самым подвижность атома водорода гидроксильной группы, что приводит к снижению скорости этерификации кислоты.

Константы скорости и энергии активации реакции этерификации монокарбоновых кислот глицерином представлены в таблице 1.

Моноэфиры глицерина находящиеся в составе металлсодержащих смазок при повышенной температуре склонны к деструктивным процессам, приводящим к потере стабильности цвета, а в присутствии карбоксилатов Me^{2+} скорость их распада увеличивается. В этой связи металлсодержащие смазки получены в присутствии антиоксидантов, способных ингибировать процессы окисления моноэфиров глицерина. Сравнение соединений различных классов показало эффективность применения дифенилпропана (ДФП) и серы при дозировке 0,1% масс.

Таблица 1 – Кинетические параметры реакции этерификации ВИК, олеиновой и стеариновой кислот глицерином

Компоненты	Константа скорости реакции, л /моль·мин ⁻¹				Энергия активации E, кДж/моль
	185°C	195°C	205°C	215°C	
ВИК:глицерин = 1:1 моль. $C_{\text{глиц}} = 0,096$ моль/л.					
карбоксилат металла отсутств.	0,0017	0,0026	0,0039	0,0057	75,8
карбоксилат Zn	0,00615	0,0085	0,0116	0,0156	57,6
карбоксилат Ca	0,00304	0,0044	0,00626	0,0088	65,8
карбоксилат Mg	0,00467	0,0066	0,0092	0,0126	61,5
Олеиновая кислота: глицерин =1:1 моль $C_{\text{глиц}} = 0,096$ моль/л	130°C	140°C	150°C	160°C	
карбоксилат металла отсутств.	0,0012	0,0018	0,0027	0,0039	57,5
карбоксилат Zn	0,0059	0,008	0,0106	0,014	41,6
карбоксилат Ca	0,00326	0,0047	0,00666	0,0093	50,6
карбоксилат Mg	0,00418	0,0058	0,00791	0,01064	45,1
Стеариновая кислота: глицерин =1:1 моль, $C_{\text{глиц}} = 0,096$ моль/л.	130°C	140°C	150°C	160°C	
карбоксилат металла отсутств.	0,0013	0,0020	0,0029	0,0042	55,2
карбоксилат Zn	0,007	0,0092	0,0119	0,0153	37,8
карбоксилат Ca	0,00372	0,0052	0,00711	0,0096	46,5
карбоксилат Mg	0,0051	0,0069	0,00917	0,012	41,3

Использование антиоксидантов в процессе синтеза металлсодержащих смазок улучшает начальный цвет готового продукта и обеспечивает их цвето-

стабильность при термоокислительной экспозиции в течение 2-х часов при 180°C (табл. 2).

Таблица 2 – Цветность металлосодержащих смазок

Металлосодержащая смазка	Цветность по йодной шкале			
	Исходный	Время испытания, мин		
		60	90	120
МЭГВ карбоксилат Me^{2+} –отсутствует	15	15	17	19
Zn МЭГВ	17	25	40	50
Ca МЭГВ	16	17	18	20
Zn-Mg МЭГВ	17	18	20	25
Ca МЭГВ+ сера	10	10	11	12
Zn-Mg МЭГВ + сера	9	9	10	11
Ca МЭГВ +ДФП	10	10	11	12
МЭГО карбоксилат Me^{2+} отсутствует	19	20	21	23
Zn МЭГО	22	30	45	55
Ca МЭГО	21	22	25	28
Zn-Mg МЭГО	22	25	30	36
Ca МЭГО +сера	17	17	18	19
Zn-Mg МЭГО +сера	18	18	19	20
Ca МЭГО+ ДФП	17	17	19	20

Концентрация антиоксиданта 0,1 % мас.

ИК-спектры металлосодержащих смазок свидетельствовали о наличии сильной полосы поглощения $C=O$ в области 1745 см^{-1} . Отнесение этой полосы к эфирной группировке подтверждалось также сильной полосой в области 1200 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $C-C(=O)-O$. В области $3200-3600\text{ см}^{-1}$ и 1420 см^{-1} наблюдались соответственно валентные и деформационные колебания группы OH , что подтверждало образование неполных эфиров глицерина. В области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ отмечались валентные колебания CH_2 и CH_3 групп, а при 1400 см^{-1} - полоса поглощения характерная для карбоксилатов металлов.

Таким образом, получение металлосодержащих смазок полифункционального действия наиболее рационально осуществляется при проведении реакции этерификации ВИК, олеиновой, стеариновой кислот глицерином в присутствии образующихся *in situ* карбоксилатов Me^{2+} , а также антиоксидантов. При этом указанные компоненты равномерно распределяются и остаются в составе готового продукта, следовательно, отпадает необходимость в нейтрализации катализаторов, отмывке, осушке продукта, тем самым достигается энерго-, ресурсосбережение, экологическая безопасность и экономичность способа получения металлосодержащих смазок.

Оценка совместимости металлосодержащих смазок с ПВХ. Для облегчения переработки ПВХ и получения высококачественных изделий на его основе важно знать механизм действия смазок и выбрать оптимальное ее содержание в композиции, поскольку избыток или недостаток может привести к усложнению процесса переработки и ухудшению свойств полученного материала. В этой связи представляло интерес определить предел совместимости металлосодержащих смазок с поливинилхлоридом, и классифицировать их по характеру

влияния на полимер. Совместимость смазок с ПВХ оценивали по перегибу на кривой зависимости температуры стеклования (T_g) от содержания смазок (рис.3).

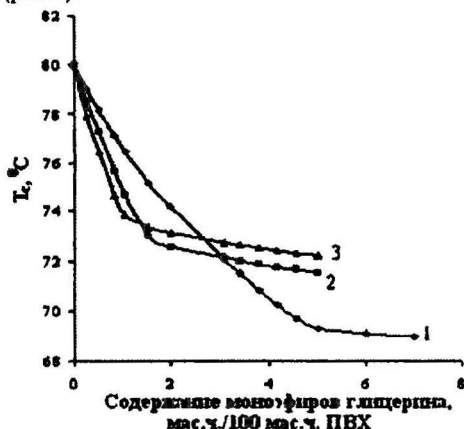


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от содержания смазок (нагрузка 5 кг, скорость подъема температуры 1°С/мин):
1 – Zn-Mg МЭГО;
2 – Zn-Mg МЭГВ;
3 – Zn-Mg МЭГС.

С увеличением их содержания в системе в пределах совместимости T_g ПВХ линейно снижается. При достижении предела совместимости смазок с ПВХ наблюдается отклонение от линейной зависимости, вследствие выделения смазок в самостоятельную фазу. Предел совместимости, определенный по перегибу на кривой, для металлосодержащих смазок - моноэфиров глицерина на основе ВИК, стеариновой и олеиновой кислот содержащих в составе карбоксилаты цинка и магния составляет 1,5; 1 и 5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ, соответственно. Zn-Mg МЭГВ и Zn-Mg МЭГС в пределах совместимости уменьшают температуру стеклования ПВХ на 6-7°С, что характеризует их как смазки внутреннего действия. Zn-Mg МЭГО имеет большую совместимость с первичными частицами ПВХ – снижает T_g полимера на 13°С и, следовательно, является смазкой внутреннего действия. В целом совместимость металлосодержащих смазок с ПВХ тесно связана со строением моноэфиров глицерина находящихся в их составе, совместимость уменьшается в последовательности: Zn-Mg МЭГО > Zn-Mg МЭГВ > Zn-Mg МЭГС. При исследовании совместимости смазок содержащих другие карбоксилаты Me^{2+} получены аналогичные результаты. Как видно, изменение T_g ПВХ достигается введением небольших количеств металлосодержащих смазок, что указывает на реализацию известного механизма межструктурной пластификации, который состоит в распределении добавки между надмолекулярными образованиями, ослаблении связи между ними, что, как правило, выражается в конечном итоге в увеличении подвижности структурных элементов расплава при переработке полимера.

Увеличение подвижности макромолекул ПВХ в присутствии металлосодержащих смазок подтверждено также методом ЯМР широких линий по величинам второго момента линии ЯМР ΔH_2^2 (табл.3). Обнаружено, что эффект увеличения молекулярной подвижности (снижение второго момента ΔH_2^2) и изменение межмолекулярного взаимодействия наиболее существенен для Zn-Mg

МЭГО, что указывает на его относительно большую совместимость с ПВХ в сравнении с Zn-Mg МЭГС и Zn-Mg МЭГВ.

Таблица 3 – Величины второго момента линии ЯМР ПВХ в присутствии металлосодержащих смазок (содержание - 0,8 мас.ч. /100 мас.ч. ПВХ)

№	Металлосодержащая смазка	$\Delta H_{1,2}^2, \text{э}^2$
1	Zn-Mg МЭГС	14,1
2	Zn-Mg МЭГО	13,0
3	Zn-Mg МЭГВ	13,9
4	Отсутствует	14,4

Изучение влияния металлосодержащих смазок на термическую и термоокислительную деструкцию ПВХ. Специфический синергический эффект смесей карбоксилатов Ca-Zn, Mg-Zn, включенных в состав металлосодержащих смазок, во многом определяется количественным соотношением между индивидуальными карбоксилатами металлов. Из рис. 4 видно, что наибольшее значение времени термостабильности обнаруживается при молярном соотношении карбоксилатов Me^{2+} 1:1. Аналогичные закономерности получены при исследовании термостабильности ПВХ в присутствии металлосодержащих смазок полученных при использовании олеиновой и стеариновой кислот, содержащих в составе смеси карбоксилатов Ca-Zn, Mg-Zn.

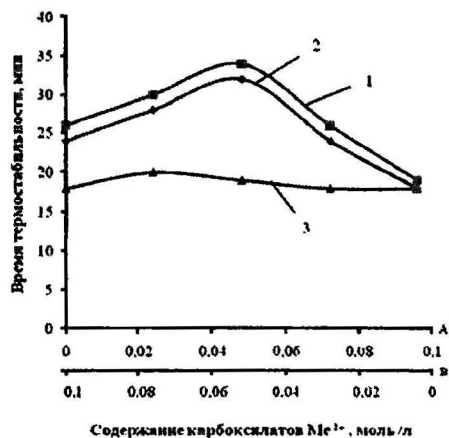
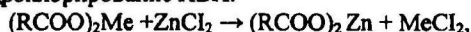


Рис. 4. Зависимость времени термостабильности ПВХ от молярного соотношения карбоксилатов Me^{2+} в составе металлосодержащей смазки полученной на основе ВИК при температуре 160°C:

- 1 – карбоксилат Zn (A) : карбоксилат Ca (B);
- 2 – карбоксилат Zn (A): карбоксилат Mg (B);
- 3 – карбоксилат Ca (A): карбоксилат Mg (B).

Карбоксилаты Ca, Mg, Zn действуют как стабилизаторы ПВХ в первую очередь за счет нейтрализации HCl. Среди них только карбоксилаты Zn способны работать как первичные стабилизаторы по нуклеофильному механизму замещения лабильных атомов хлора. Образующийся хлорид цинка является кислотой Льюиса и катализирует дегидрохлорирование, тем самым существенно снижает стабильность ПВХ-композиций. Хлориды кальция (магния) не влияют на процесс дегидрохлорирования ПВХ. Синергизм, наблюдаемый между карбоксилатом кальция (магния) и карбоксилатом цинка объясняется результатом реакции карбоксилата кальция (магния) с хлоридом цинка с регенерацией кар-

боксилата цинка и препятствованием накоплению хлорида цинка, заметно ускоряющего дегидрохлорирование ПВХ.



где Me – Ca, Mg.

Введение в ПВХ металлосодержащих смазок увеличивает индукционный период до начала выделения HCl в 5 – 10 раз. С увеличением дозировки металлосодержащих смазок наблюдается закономерный рост термостабильности ПВХ (табл. 4).

Таблица 4 - Время термостабильности ПВХ в присутствии металлосодержащих смазок

Металлосодержащая смазка (концентрация карбоксилата металла – 0,096 моль/л, антиоксиданта-0,1% масс.)	Содержание смазки, мас.ч./100 мас.ч. ПВХ				Относительное изменение термостабильности $\Delta\tau/\tau_{2,4}$
	0,4	0,8	1,6	2,4	
	Время термостабильности, мин (T=160 °C)				
МЭГВ карбоксилат Me-отс.	5	6	7	7	0,5
Zn МЭГВ	9	14	24	26	0,85
Ca МЭГВ	12	20	33	38	0,89
Mg МЭГВ	11	18	30	36	0,89
Zn-Mg МЭГВ	13	24	41	47	0,92
Zn-Ca МЭГВ	14	26	43	49	0,91
Zn-Ca МЭГВ + сера	17	30	49	56	0,93
Zn МЭГВ + сера	13	19	29	35	0,88
Ca МЭГВ + ДФП	16	26	37	46	0,9
МЭГО карбоксилат Me-отс.	5	5	6	7	0,43
Zn МЭГО	9	13	22	25	0,84
Ca МЭГО	11	17	30	34	0,88
Mg МЭГО	10	16	28	32	0,88
Zn-Mg МЭГО	11	19	37	44	0,91
Zn-Ca МЭГО	11	21	37	43	0,91
Zn-Ca МЭГО + сера	15	25	45	52	0,92
Zn МЭГО + сера	12	16	26	32	0,87
Ca МЭГО +ДФП	14	19	35	42	0,91
МЭГС карбоксилат Me-отс.	5	5	5	6	0,33
Ca МЭГС	10	17	24	33	0,88
Zn-Mg МЭГС	10	20	33	38	0,90
Zn-Ca МЭГС	10	19	32	36	0,89
Zn-Ca МЭГС + сера	14	22	41	50	0,92
Zn МЭГС + сера	11	14	22	30	0,86
Ca МЭГС +ДФП	13	21	29	41	0,9

Примечание: термостабильность ПВХ - 4 мин.

Сочетание карбоксилатов Ca, Mg, Zn, Zn-Ca, Zn-Mg –акцепторов HCl с антиоксидантами (сера, ДФП) и моноэфирами глицерина приводит к значительному увеличению термостабильности ПВХ и цветостабильности полимерных пленок (рис.5, 6). Это следует связать с наличием в составе металлосодержащих смазок компонентов, действующих по различным известным механизмам: карбоксилаты цинка способны замещать лабильные атомы Cl, антиоксиданты ингибируют термоокислительное разложение ПВХ, карбоксилаты каль-

ция (магния) связывают HCl с образованием хлоридов металлов, не оказывающих влияния на дегидрохлорирование ПВХ.

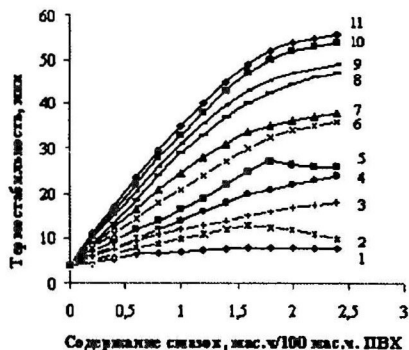


Рис. 5. Влияние компонентов металлосодержащих смазок на термостабильность ПВХ при температуре 160°C: 1 - МЭГВ (карбоксилат Me^{2+} отсутств.); 2 - Zn соль ВИК; 3 - Mg соль ВИК; 4 - Ca соль ВИК; 5 - Zn МЭГВ; 6 - Mg МЭГВ; 7 - Ca МЭГВ; 8 - Zn-Mg МЭГВ; 9 - Zn-Ca МЭГВ; 10 - Zn-Ca МЭГВ + сера.

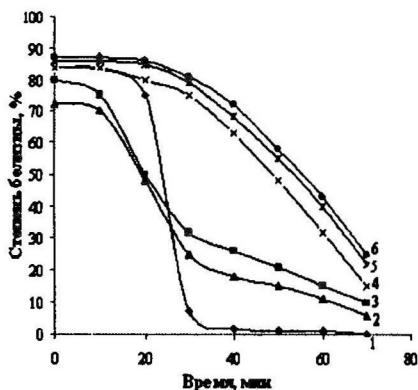


Рис. 6. Влияние металлосодержащих смазок на степень белизны ПВХ пленок после термической экспозиции при температуре 180°C (Состав масс.ч.: ПВХ - 100, ТОСС - 0,25, диоксид титана - 1, металлосодержащая смазка - 1,5): 1 - Zn МЭГВ; 2 - Ca МЭГВ; 3 - Mg МЭГВ; 4 - Zn-Ca МЭГВ; 5 - Zn-Ca МЭГВ + сера; 6 - Zn-Ca МЭГВ + ДФП.

Скорость термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в среде кислорода воздуха (рис.7) и азота (рис.8) в присутствии металлосодержащих смазок (0,2-1,5 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) также уменьшается в несколько раз по сравнению нестабилизированным полимером. Зависимость скорости термического и термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от количества смазок, содержащих карбоксилаты Ca, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn после достижения минимального значения V_{HCl} имеет линейный вид, в отличие от смазок, содержащих карбоксилат Zn, для которых эта зависимость экстремальна.

С повышением его концентрации скорость процесса дегидрохлорирования сначала снижается, достигая минимального значения при содержании эфиров 0,5 масс. ч./100 масс. ч. полимера, а затем повышается. Возможно, это связано с влиянием накапливающихся хлоридов Zn, образующихся в результате взаимодействия карбоксилатов Zn с HCl и являющихся сильными активаторами процесса дегидрохлорирования ПВХ. При совместном присутствии в составе металлосодержащих смазок карбоксилатов Zn и карбоксилатов Ca или Mg, последние нивелируют активирующее действие хлоридов Zn на распад ПВХ. Аналогичные закономерности наблюдались и при введении металлосодержащих смазок в пластифицированный ПВХ.

Как и в случае стабилизации термического и термоокислительного распада непластифицированного ПВХ, максимальное снижение скорости распада пластифицированного ПВХ, достигалось при введении металлосодержащих смазок в количестве 0,5 мас.ч/100 мас.ч. ПВХ. Все испытанные образцы металлосодержащих смазок значительно снижают скорость термического и термоокислительного дегидрохлорирования, увеличивают индукционный период до начала выделения HCl. Максимальное снижение скорости дегидрохлорирования полимера наблюдается при введении металлосодержащих смазок, полученных с серой и ДФП. Поскольку они с металлосодержащими смазками одновременно ингибируют и термическую и термоокислительную деструкцию ПВХ, то суммарный стабилизирующий эффект при термоокислении полимера оказывается довольно значительным.

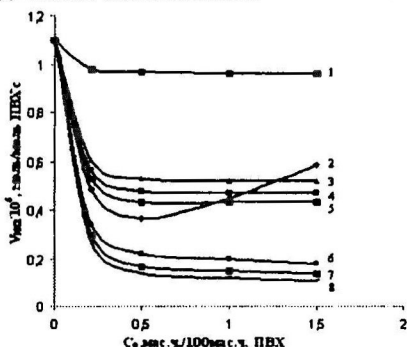


Рис. 7. Зависимость скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ от содержания металлосодержащих смазок (воздух 3,3 л/ч, 175°C):
1 – МЭГВ карбоксилат Me^{2+} - отсутствует;
2 – Zn МЭГВ; 3 – Mg МЭГВ
4 – Zn-Mg МЭГВ; 5 – Zn-Ca – МЭГВ
6 – Zn-Ca + ДФП МЭГВ
7 – Zn-Ca + сера МЭГВ
8 – Zn-Mg + сера МЭГВ

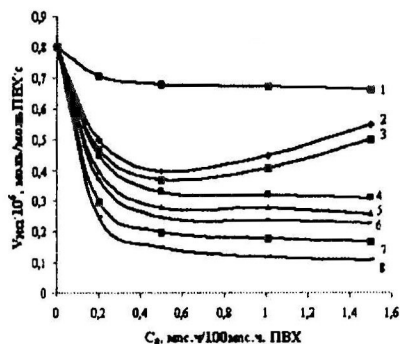


Рис. 8. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от количества металлосодержащих смазок (азот 3,3 л/ч, 175°C):
1 – МЭГВ карбоксилат Me^{2+} - отсутствует;
2 – Zn МЭГО; 3 – Zn МЭГВ
4 – Mg МЭГВ; 5 – Zn-Ca МЭГВ
6 – Zn-Mg МЭГО
7 – Zn-Ca + ДФП МЭГВ
8 – Zn-Ca + сера МЭГВ

Стабилизирующая эффективность серы по уровню снижения скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ сопоставима с эффективностью фенольного антиоксиданта - дифенилпропана. Очевидно, элементная сера и дифенилпропан эффективно защищают металлосодержащие смазки от окисления, которые в свою очередь за счет сольватационной стабилизации повышают термоустойчивость ПВХ (известный эффект “эхо-стабилизации” ПВХ).

Повышение термо-, цветостабильности ПВХ-композиций в присутствии металлосодержащих смазок обусловлено присутствием в их составе карбоксилатов Me^{2+} и антиоксидантов, использование смазок - моноэфиров глицерина, по-

лученных по традиционной технологии не приводит к снижению скорости термического и термоокислительного распада полимера.

Изучение влияния металлсодержащих смазок на технологические свойства ПВХ-композиции. Влияние металлсодержащих смазок на технологические свойства ПВХ изучено на модельной композиции состава (масс. ч.): ПВХ С-6359М – 100, трехосновной сульфат свинца (ТОСС) – 3, металлсодержащие смазки – 0–1,2. В качестве объекта сравнения использовали импортный образец комбинированной смазки «Loxiol GH-4».

Результаты изучения влияния металлсодержащих смазок на технологические свойства ПВХ-композиции, по величине показателя текучести расплава (ПТР), широко применяемого при оценке технологичности полимеров в промышленности, показывают, что их введение улучшает перерабатываемость ПВХ-композиции. В присутствии всех образцов металлсодержащих смазок текучесть расплава ПВХ-композиции существенно повышается, с увеличением содержания смазок наблюдается закономерное повышение ПТР (рис.9). В соответствии с полученными результатами по влиянию на текучесть расплава полимера металлсодержащие смазки располагаются в ряд: Zn-Mg МЭГО > Zn-Mg МЭГВ > Zn-Mg МЭГС. В случае введения металлсодержащих смазок в пределах совместимости с ПВХ текучесть расплава повышается равномерно. Превышение предела совместимости смазки с полимером приводит к резкому увеличению ПТР, что наблюдается при введении более 1 масс. ч. моностеарата глицерина на 100 мас. ч ПВХ. Это, прежде всего, можно связывать с выделением избытка смазки из полимерного расплава и образованием прослойки между стенкой капилляра и полимерной композицией и, следовательно, ростом скорости пристенного скольжения расплава. Принципиального различия в эффекте влияния металлсодержащих смазок на ПТР при содержании в их составе различных карбоксилатов Me^{2+} не обнаружено.

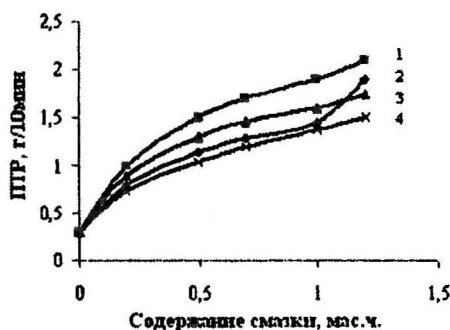


Рис. 9. Влияние металлсодержащих смазок на показатель текучести расплава ПВХ ($T = 195^{\circ}C$, $P = 21,6$ кг):
1 – Zn-Mg МЭГО;
2 – Zn-Mg МЭГС;
3 – Zn-Mg МЭГВ;
4 – «Loxiol GH-4».

Технологические свойства ПВХ композиций изучены также по способности материала к превращению в однородный расплав под действием температуры и сдвиговых нагрузок – скоростью пластикации на пластографе «Брабендер». Экспериментальные данные показывают, что с введением металлсодержащих смазок увеличивается скорость течения, сокращается энергия, затрачи-

ваемая на течение, снижаются максимальный и равновесные крутящие моменты, время начала и окончания течения расплава. Это свидетельствует о повышении подвижности структурных элементов в расплаве, снижении выделения диссипативного тепла при сдвиговых деформациях расплава и возможности увеличения температурного интервала переработки ПВХ-композиции (табл. 5).

Преимуществом металлсодержащих смазок по сравнению с импортным аналогом является их способность в 1,3–1,6 раза увеличивать динамическую термостабильность полимера. Данный эффект объясняется совокупным действием трех факторов – повышением текучести расплава, уменьшением количество тепла, образующегося при трении под действием сдвиговых усилий и наличием в составе смазок карбоксилатов цинка и магния, химически связывающих выделяющийся при деструкции ПВХ хлористый водород.

Таблица 5 – Результаты испытаний ПВХ - композиций на пластографе Брабендера (температура смесительной камеры 160 °С, скорость вращения мешалки 30 мин⁻¹)

Наименование показателя	Импортная смазка «Loxiot GH-4»	Без смазки	Металлсодержащая смазка		
			Zn-Mg МЭГВ	Zn-Mg МЭГО	Zn-Mg МЭГС
Время начала течения, с	62	71	56	36	62
Время окончания течения, с	124	130	120	82	126
Скорость течения, Нм/м	34,5	35,8	34,9	31,9	34,6
Время течения, с	116	131	112	74	120
Максимальный крутящий момент, Нм	29,6	34	28,2	27,8	29,1
Равновесный крутящий момент, Нм	21,3	21,3	19,5	18,9	19,5
Температура начала течения, °С	153	170	154	152	155
Энергия, затрачиваемая на течение, кНм	3,5	4,2	3,6	3,1	3,5
Динамическая термостабильность, мин.	20	12	29	32	27

Примечание: содержание смазок 0,8 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ.

Таким образом, введение металлсодержащих смазок в ПВХ композицию позволяет значительно повысить текучесть расплава, динамическую термостабильность, снизить максимальные и равновесные крутящие моменты, время начала и окончания течения расплава, температуру расплава, что в целом свидетельствует об облегчении перерабатываемости полимера, следовательно, и возможности увеличения температурного интервала переработки ПВХ композиций, повышения производительности перерабатывающего оборудования.

Исследование металлсодержащих смазок в качестве регуляторов вязкости ПВХ – пластизолой. При переработке ПВХ –пластизолой возникают трудности связанные с увеличением вязкости паст во времени, что стимулирует поиск добавок позволяющих регулировать реологические свойства ПВХ пластизолой. Одним из направлений в стабилизации вязкости ПВХ пластизолой

является введение в состав композиции ограниченно совместимых с полимером добавок, в частности хлорпарафинов (ХП-470). При рассмотрении возможности использования Zn-Mg МЭГО, Zn-Mg МЭГВ в качестве регуляторов вязкости в первую очередь оценивали их влияние на критическую температуру растворения (КТР) эмульсионного ПВХ ЕП 6602С в смеси пластификаторов диоктилфталат (ДОФ) : металлосодержащая смазка. Соотношение ПВХ и смеси пластификаторов во всех случаях составляло 120:80. Полученные результаты показали экстремальную зависимость КТР от количества введенных смазок. Введение Zn-Mg МЭГО, Zn-Mg МЭГВ в количестве до 0,2 мас.ч. улучшает растворяющую способность ДОФ, и КТР резко снижается, в этом случае можно ожидать возрастание вязкости пасты. Повышение вязкости можно объяснить тем, что возможно происходит активирование ДОФ металлосодержащими смазками. При увеличении содержания смазок наблюдается повышение КТР, что указывает на ухудшение совместимости ПВХ с пластификаторами и, следовательно, в этой области следует ожидать снижение вязкости пластизоли. Это подтверждается данными, полученными при исследовании влияния металлосодержащих смазок на начальную вязкость модельных композиций ПВХ-пластизолой (рис. 10).

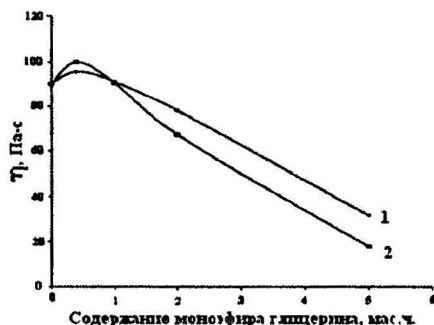


Рис.10. Влияние содержания металлосодержащих смазок в бинарной смеси ДОФ: смазка на начальную вязкость ПВХ-пластизолой:
1 – Zn-Mg МЭГВ
2 – Zn-Mg МЭГО
Скорость сдвига – 1,396 сек⁻¹

Изучены реологические свойства ПВХ-пластизоли в сравнительно широком диапазоне скоростей сдвига. При хранении пластизоли происходит не только нарастание вязкости, но и его структурирование. Сразу после приготовления скорость сдвига в исследованном диапазоне не оказывает заметного влияния на вязкость пластизоли. В течение последующих дней хранения характер кривой течения меняется, с увеличением скорости сдвига вязкость заметно снижается, реологические свойства пластизолой характеризуются вязкостной тиксотропией (рис. 11).

Введение металлосодержащих смазок в состав пластизоля приводит к стабилизации вязкости поливинилхлоридных пластизолой при хранении, при этом лучшая стабилизация вязкости пластизоля достигается при введении 5 мас.ч. Zn-Mg МЭГО, Zn-Mg МЭГВ.

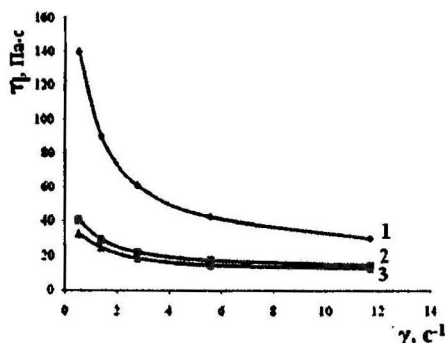


Рис. 11. Влияние скорости сдвига на вязкость пластизоля в зависимости от состава пластифицирующей системы (через 21 сутки хранения):

- 1 – 80 мас.ч ДОФ;
 2 – 75 мас.ч. ДОФ+5 мас.ч. Ca-Zn МЭГО;
 3 – 75 мас.ч. ДОФ+5 мас.ч. Ca-Zn МЭГВ.

Коэффициент старения пластизолой, полученных с использованием бинарной смеси пластификаторов ДОФ : смазка в 2,5 раза ниже, чем при использовании пластификатора ДОФ, и в 1,5 раза ниже, чем смесь ХП-470 с ДОФ. Кроме того, введение металлосодержащих смазок приводит к повышению механической прочности пленок, полученных путем желирования пластизолой в термошкафу, а также стойкости их к сохранению белизны после термической экспозиции (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние металлосодержащих смазок на свойства ПВХ пластизоли

Наименование показателя	ДОФ, 80 мас.ч.	ДОФ, 70 мас.ч +ХП-470 10 мас.ч.	Бинарная смесь, мас.ч ДОФ : смазка = 75 : 5.	
			Ca-Zn МЭГВ	Ca-Zn МЭГО
Прочность при разрыве, кгс/см ²	33	34	37	40
Относительное удлинение при разрыве, %	180	175	193	200
Термостабильность при 175 °С, мин	25	17	38	35
Начальная степень белизны, Бн, %	92	89	95	94
Конечная белизна, Бк, % (ч/з 0,5 ч при 175 °С)	80	71	87	85
Относительная потеря степени белизны, %	13	20,2	8,4	9,6
Начальная вязкость, Па	8,4	8,6	7,1	7,6
Вязкость через 21 сутки	61	37	19	22
Коэффициент старения	7,3	4,3	2,7	2,8

Таким образом, на основании полученных данных можно судить о том, что в сравнении с ХП-470, металлосодержащие смазки проявляют большую эффективность как регуляторы вязкости пластизолой. Использование 3-5 мас.ч металлосодержащих смазок, приводит к снижению начальной вязкости пластизолой, стабилизации вязкости при хранении и улучшению свойств изделий.

Глава 4. Одностадийный способ получения стеаратов Me^{2+}

Стеараты Me^{2+} (Ca, Ba, Pb, Zn) являются многотоннажными добавками, выполняющими функции первичных стабилизаторов - акцепторов HCl и одновременно смазок при переработке и эксплуатации ПВХ.

В настоящее время в промышленности стеараты Me^{2+} получают двухстадийным способом, основанным на обменном взаимодействии стеарата натрия (калия) с хлоридами Me^{2+} . Данный способ не отвечает современным экологическим и экономическим критериям, так как обуславливает образование большого количества сточных вод, из-за необходимости тщательной отмывки готового продукта от хлоридов Me^{2+} . В реальных условиях расход обессоленной воды при отмывке 1 т продукта составляет до 30 м³, что создает чрезвычайно сложную экологическую ситуацию и приводит к удорожанию продукта. При этом следует отметить и то, что хлориды полностью не отмываются и частично остаются в составе стеаратов Me^{2+} , что в свою очередь отрицательно может сказаться в качестве ПВХ материалов.

В этой связи изучение особенностей протекания реакции стеариновой кислоты с гидроксидами (оксидами) Me^{2+} в мягких экспериментальных условиях (40-70°C, атмосферное давление) в суспензии с целью достижения высоких выходов и получением требуемых выпускных форм, а также разработка одностадийного энерго-, ресурсосберегающего и экологически безопасного способа получения простых, соосажденных стеаратов Me^{2+} представляет несомненный научный и практический интерес.

Синтез стеаратов Me^{2+} в водно-органической среде. Для получения стеарата кальция в одну стадию в качестве дисперсионной среды использовали органические растворители, в частности, ацетон и спирты $\text{C}_1\text{-C}_3$, в которых стеариновая кислота растворяется. Оказалось, что в среде органического растворителя реакция протекает неудовлетворительно, выход стеаратов кальция и бария не превышал 4±1%. Было обнаружено, что скорость процесса увеличивается при проведении процесса в водно-органической среде. С повышением температуры до 70°C скорость реакции возрастала. Конверсионные зависимости синтеза стеарата кальция в среде вода : изопропиловый спирт приведены на рис.12. Аналогичные зависимости были получены при синтезе стеарата кальция в водно-ацетоновой среде. Максимальная скорость реакции наблюдалась при соотношении вода : органический растворитель (80:20) - (50:50) % масс.

В аналогичных условиях синтеза стеарата кальция с высокими выходами 98,5 % и более без затруднений получают стеарат бария и соосажденные стеараты Ca-Zn и Ba-Zn . Полученные стеараты Me^{2+} при одностадийного синтезе в суспензии с использованием дисперсионной среды вода : органический растворитель (ацетон, спирты $\text{C}_1\text{-C}_3$) в интервале 50-70°C удовлетворяют требованиям технических условий по высшему сорту.

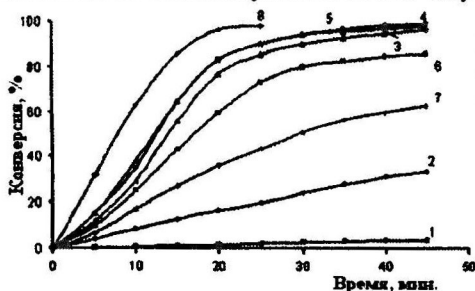


Рис. 12. Конверсионные зависимости синтеза стеарата кальция в среде вода : изопропиловый спирт (50°C). Содержание изопропилового спирта в дисперсионной среде (% масс.): 1 - 100; 2 - 95; 3 - 50; 4 - 30; 5 - 20; 6 - 10; 7 - 5; 8 - 20 (70 °C).

Растворимость стеариновой кислоты в соотношениях дисперсионной среды вода : органический растворитель (80:20) - (50:50) % масс составляет менее 0,1г в 100г. Таким образом установлено, что реакция протекает с удовлетворительной скоростью лишь тогда, когда стеариновая кислота находится в твердом состоянии (в суспензии), а в водно-органических средах при указанных соотношениях вода:органический растворитель имеет место диспергирование твердых частиц, участвующих в синтезе стеаратов Me^{2+} . Очевидно то, что процесс протекает на поверхности твердых частиц стеариновой кислоты. Подтверждением тому является то, что размер частиц образующегося продукта находится в прямой зависимости от размеров и формы частиц стеариновой кислоты, при использовании порошкообразной стеариновой кислоты образуется мелкодисперсный продукт, а при использовании стеариновой кислоты в виде чешуек образуются стеараты Me^{2+} в виде чешуек, только с меньшими размерами. Это особенно четко проявляется при синтезе стеаратов Me^{2+} в дисперсионных средах, где содержание органического растворителя меньше 20% масс. Выявленные особенности протекания реакции синтеза стеаратов Me^{2+} в суспензии позволяют отнести их к специфической группе топохимических реакций, для которых существенное значение имеет наличие в твердом теле различного рода дефектов. Важно указать, что в случае протекания топохимических реакций процесс обычно лимитируется не столько скоростью химической реакции, сколько скоростью диффузии реагирующих молекул или ионов через слой образующегося продукта, т.е. диффузионными ограничениями - доступностью реагентов к твердой поверхности с их распространением в глубь твердого тела.

Конверсионные зависимости синтеза стеарата кальция в среде вода : органический растворитель удовлетворительно линеаризуются в координатах уравнения Ерофеева, что свидетельствует о возможности отнесения процесса одностадийного синтеза стеаратов Me^{2+} по реакции взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом Me^{2+} в суспензии к топохимическим реакциям (рис.13).

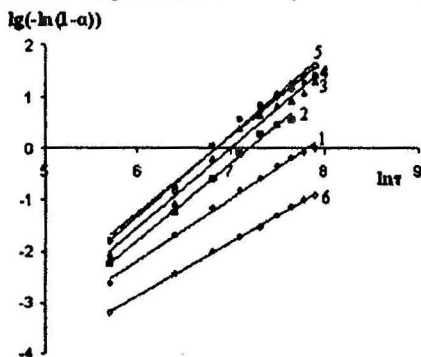


Рис. 13. Анаморфозы кинетических кривых, рассчитанных по уравнению Ерофеева, для процесса синтеза стеарата Ca в среде вода - изопропиловый спирт (50°C). Содержание изопропилового спирта в дисперсионной среде, % масс.: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 50; 6 - 95.

Аналогичные закономерности были получены также и при синтезе стеарата бария и соосажденных стеаратов Ca-Zn и Ba-Zn. Наличие жидкой фазы, в том числе воды, даже в очень небольшом количестве вызывает значительное ускорение реакции с участием твердых веществ. Изопропиловый спирт, ацетон являющиеся поверхностно-активными веществами по отношению к воде и стеариновой ки-

слоте. Как следствие, понижается поверхностное натяжение на межфазной границе и это, очевидно, содействует развитию новых поверхностей раздела фаз в процессах диспергирования твердых тел. Таким, образом, оказалось, что в ходе процесса происходит диспергирование и стеариновой кислоты, и стеарата кальция, что реально исключает стадию механического измельчения и просеивания готового продукта после выделения и сушки. Явление самопроизвольного диспергирования стеариновой кислоты и стеарата кальция из-за адсорбционного влияния среды можно рассматривать как одно из проявлений эффекта Ребиндера, связанного с влиянием малых добавок поверхностно-активных веществ на механические свойства твердых тел. Высокая интенсивность механического измельчения твердых тел находится в прямой зависимости от состава и свойств среды, что и наблюдается при синтезе стеаратов металлов в различных дисперсионных средах.

Следует также отметить, что скорость взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидом Ва всегда выше скорости реакции синтеза стеарата кальция, что обусловлено более высокой химической активностью и заметно лучшей растворимостью гидроксида бария ($S=12,8^{50}$) в дисперсионной системе вода: ацетон (изопропиловый спирт) по сравнению с гидроксидом кальция ($S=0,135^{50}$).

Синтез стеаратов в водной среде. Способ получения стеаратов Me^{2+} в присутствии органических растворителей, обладает рядом преимуществ (высокая дисперсность, однородность продукта, скорость реакции, быстрота сушки и т.д.), однако с целью исключения применения органических растворителей из технологического процесса изучена возможность синтеза стеаратов металлов в водной среде. Основываясь на результатах полученных при изучении процесса синтеза стеаратов Me^{2+} в водно-органических средах можно предположить возможные пути интенсификации процесса взаимодействия стеариновой кислоты с оксидами Me^{2+} в водной среде. Очевидно, кинетику реакций на твердых телах определяют температура, площадь поверхности частиц стеариновой кислоты, на которых протекает химический процесс, скорость растворения второго реагента - гидроксида (оксида) Me^{2+} , толщина слоя продукта, возникающего на частицах стеариновой кислоты в процессе химического взаимодействия и скорость диффузии второго реагента к первому через этот слой. При этом немаловажными являются условия перемешивания реакционной массы, так как диффузионные ограничения на поверхности стеариновой кислоты должны быть сведены к минимуму.

Возможность интенсификации процесса путем увеличения температуры ограничивается температурой плавления стеариновой кислоты ($64^{\circ}C$), при достижении которой реакционная масса агломерируется. В этой связи была проведена большая серия опытов и установлено, что для предотвращения агломерации массы необходимо тщательно соблюдать температурный режим процесса, а именно до достижения 70%-ной конверсии стеариновой кислоты, температура реакционной массы должна поддерживаться не выше $60^{\circ}C$, далее подъем температуры необходимо осуществлять до $75-80^{\circ}C$ со скоростью $3-5^{\circ}C/10\text{мин}$. Установлено, что в ходе синтеза стеаратов Me^{2+} происходит диспергирование продукта реакции, при этом дисперсность продукта увеличивается и после завер-

шения реакции, что является весьма важным для исключения стадий механического измельчения и просеивания готового продукта после выделения и сушки (табл.7).

Таблица 7 – Ситовой анализ стеарата кальция, полученного в водной суспензии

Время реакции, мин	при 60°C			при 75°C		
	Выход, %	Массовая доля остатка при просеве через сито №, %		Выход, %	Массовая доля остатка при просеве через сито №, %	
		0500	0315		0500	0315
30	72,0	4,2	9,1	80,0	2,5	5,5
40	79,6	3,5	7,0	87,0	1,6	4,6
50	86,0	2,6	5,9	93,3	1,2	3,1
60	90,3	2,0	3,8	99,5	0,8	2,4
70	97,5	1,1	2,3	99,5	0,5	1,8
80	98,5	0,5	1,7	99,6	0,2	1,2
90	99,5	0,3	1,4	99,6	отс.	0,9
100	99,5	0,1	1,0	99,6	отс.	0,6
140	99,5	отс.	0,5	99,6	отс.	отс.

В процессе перемешивания стеариновой кислоты, находящейся в твердом агрегатном состоянии в виде пластин (чешуек) $d_N = 0,11$ мм, в водном растворе гидроксидов металлов Me^{2+} на поверхности гранул кислоты происходит химическое взаимодействие с образованием стеаратов Me^{2+} . Образующаяся соль формирует оболочку на поверхности частиц стеариновой кислоты, при этом она препятствует дальнейшему взаимодействию компонентов, резко замедляя скорость реакции, вплоть до ее прекращения. Отсюда возникает необходимость срыва и удаления образовавшейся солевой оболочки с частиц стеариновой кислоты в технологическом процессе, что возможно реализовать обеспечением соударения частиц суспензии и трения их в потоке при турбулентном движении. При высоких скоростях потока частицы, имеющие, хотя и относительно большие размеры (1-10 мм), но с плотностью ниже, чем у водного раствора гидроксидов Me , могут приобретать скорость движения W_r :

$$W_r = E \cdot W_{ж},$$

где $W_{ж}$ - скорость турбулентного потока, м/сек;

E - коэффициент проскальзывания, близкий к 1.

Солевая оболочка под действием соударений частиц и трения в потоке срывается с поверхности и отводится в объем водного раствора. Такие условия обеспечиваются благодаря возникающим в потоке турбулентным пульсациям. Турбулентные пульсации обеспечивают не только соударение гранул и трение потока об их поверхность, но и отвод отделившихся частиц от поверхности частиц стеариновой кислоты. Отвод частиц стеарата Me^{2+} от поверхности стеариновой кислоты связан с соразмерностью частиц и турбулентных пульсаций. При этом освободившаяся поверхность вновь обеспечивает химическое взаимодействие стеариновой кислоты с гидроксидом Me^{2+} . Образование солевой оболочки, срыв ее с поверхности стеариновой кислоты и отвод образовавшихся частиц происходит непрерывно, до полного расходования кислоты. Размер частиц, подвергшихся турбулентной миграции, описывается соотношением:

$$d < 0,3 \cdot \sqrt{\frac{\mu_{\infty} \cdot R \cdot Re^{1/8}}{W_{\infty} \cdot \rho}}$$

где μ_{∞} - динамическая вязкость сплошной среды (водного раствора гидроксида Me^{2+}),

R- радиус аппарата, м;

Re - критерий Рейнольдса (более 10000);

W_{∞} - средняя скорость сплошной среды, м/сек.;

ρ - плотность частиц стеарата Me^{2+} , $г/см^3$.

На рис. 14 представлена диаграмма зависимости скорости турбулентной миграции от средней скорости потока сплошной среды и размера отделяющихся частиц стеарата Me^{2+} . На ее основе можно определить частоту и скорость образования и отвода частиц стеарата Me^{2+} с поверхности стеариновой кислоты.

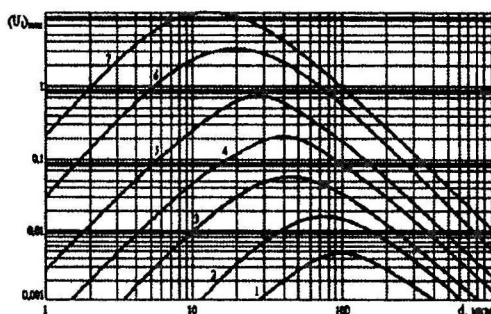


Рис. 14. Зависимость максимальной скорости турбулентной миграции от диаметра частиц и средней скорости среды: 1 - $\bar{W} = 0,1$ м/с; 2-0,2 м/с; 3-0,5 м/с; 4-1,0 м/с; 5-2,0 м/с; 6-5,0 м/с; 7-10,0 м/с.

На основании исследований процесса и размеров, получаемых при этом частиц стеарата Me^{2+} в реальных условиях (3-20 мкм) по диаграмме можно вычислить необходимые параметры турбулентного течения. Условия срыва и отвода солей стеарата от поверхности частиц стеариновой кислоты определяются конкретными возможностями аппаратного оформления и параметрами технологического процесса.

Как уже отмечалось, процесс диспергирования, в ходе протекания реакции и после ее завершения связан также и адсорбционным понижением прочности твердых тел (эффектом Ребиндера). Поверхностно-активные вещества, уменьшая работу образования новых поверхностей, облегчают диспергирование стеариновой кислоты, что и наблюдается в ходе проведенных синтезов стеаратов Me^{2+} в присутствии в водной суспензии поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности оксиэтилированных алкилфенолов на основе тримеров пропилена (неонол АФБ-12) или полиоксиэтиленовых эфиров изеокилфенола (ОП-10). При введении 0,05-0,1 % масс. ПАВ процесс синтеза простых и соосажденных солей стеаратов кальция и бария протекает достаточно легко, при 55-75°C завершается за время меньше 1,5 часа. ВИК-спектрах полученных продуктов практически отсутствует характеристический пик (1750 см^{-1}), относящийся к карбоксильной группе стеариновой кислоты. Стеараты Me^{2+} получаются в виде мелкодисперсного белого порошка и полностью удовлетворяют установленным требованиям технических условий по высшему сорту.

Исследование стеаратов металлов полученных по одностадийному способу в ПВХ композициях. Эффективность синтезированных при различных условиях синтеза простых и соосажденных стеаратов Me^{2+} оценивалась по стандартным методикам на базовой рецептуре. Характеристика стеаратов Me^{2+} , а также результаты испытаний их в ПВХ композициях, в сравнении с эффективностью действия промышленных образцов полученных двухстадийным методом, приведены в табл. 8.

Полученные одностадийным способом образцы стеаратов металлов по эффективности стабилизирующего действия не уступают промышленным образцам стабилизаторов. Более того, время термостабильности ПВХ-композиции со стабилизаторами, полученными в водно-спиртовой и водно-ацетоновой средах во всех случаях выше, что может быть следствием сравнительно высокой дисперсности и однородности частиц по размерам. Все образцы стеаратов Me^{2+} полученные по новому способу отличаются низким значением удельной электрической проводимости водной вытяжки (менее 0,009 См/м) вследствие полного отсутствия в их составе хлоридов. Испытание стеаратов Me^{2+} в рецептурах кабельных пластикаторов марок «О-40», И40-13А, НГП 30-32 показало, что они обеспечивают более высокое значение удельного объемного электрического сопротивления.

Таблица 8 – Характеристика стеаратов металлов, полученных в различных дисперсионных средах и их влияние на свойства ПВХ – пленок

Наименование показателей	Стеараты Me^{2+}											
	Са про-м.	Са (вс)	Са (ва)	Са (в)	Ва пром.	Ва (вс)	Ва (ва)	Ва (в)	Са-Zn пром.	Ва-Zn (в)	Са-Zn (в)	
Массовая доля Me^{2+} , %	6,1	6,8	7,1	7,3	19	19,2	18,5	19	2,3-1,1	1,6-1,2	1,5-1,0	
Кислотное число, мг КОН/г	2	1,2	1,1	0,9	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2	1,5	0,9	
Массовая доля воды, %	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	2,2	2,1	2	2,4	2,2	1,8	
Массовая доля хлоридов, %	0,05	отс.	отс.	отс.	0,04	отс.	отс.	отс.	0,06	отс.	отс.	
Уд. электр. проводимость водной вытяжки при 25°C, См/м	0,04	0,004	0,005	0,009	0,05	0,006	0,007	0,005	0,05	0,009	0,008	
Остаток при просеве через сито № 0,315, %	0,17	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,18	0,16	0,15	0,2	
Базовая рецептура, мас.ч.: ПВХ – 100; ДОФ – 40; стабилизатор – 3												
Прочность при разрыве, МПа	16	19	17	16	18	18	19	15	17	19	18	
Относительное удлинение при разрыве, %	120	125	125	120	127	126	129	125	123	126	128	
Термостабильность при 175°C, мин	23	26	25	25	42	46	45	44	32	53	36	
Показатель текучести расплава, г/10мин, при 180°C, Р=10 кг	1,5	1,6	1,8	1,6	1,8	2,0	2,2	2,1	1,9	2,2	2,4	
Уд. объемное электрическое сопротивление при 20°C, Ом·см	$8 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$9 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{13}$	

Примечание: Дисперсионная среда: в - вода; вс-вода: изопропил. спирт; ва - вода:ацетон 80:20%.

Глава 5. Металлсодержащие стабилизаторы – смешанные карбоксилаты кальция

Создание стабилизаторов-смазок представляет интерес, как с технологической, так и с экономической точки зрения. Смешанные карбоксилаты кальция на основе стеариновой кислоты, ВИК и продуктов взаимодействия фталевой и малеиновой кислот с бутанолом, этиленгликолем, глицерином обладают большей смазывающей способностью и могут минимизировать необходимость использования отдельных смазок, снижая тем самым общую стоимость полимерных композиций.

Синтез смешанных карбоксилатов кальция осуществляли в две стадии, на первой - получали моноэфиры взаимодействием малеинового или фталевого ангидрида с бутиловым спиртом или этиленгликолем или глицерином при эквимольных соотношениях при 65 ± 5 °С (при синтезе моноэфиров малеиновой кислоты) или 110 ± 5 °С (при синтезе моноэфиров фталевой кислоты) в течение 0,5-1ч до наступления полной прозрачности. Затем в моноэфир добавляли расчетное количество стеариновой кислоты, дисперсную фазу (вода или вода-ацетон 70:30 масс), гидроксид кальция. Процесс проводится при температуре 60-65°С и постоянном перемешивании до достижения кислотного числа реакционной массы не более 3 мг КОН/г, затем продукт выделяется фильтрацией и сушится в токе азота, при 95 ± 5 °С. Во всех случаях получают продукты в виде непылящего мелкозернистого порошка с выходами 98 ± 1 %. Таким образом могут быть получены и смешанные карбоксилаты бария. Характеристики смешанных карбоксилатов кальция приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристика смешанных карбоксилатов кальция

Стабилизатор	Сокращенное название	Наименование показателя				
		Кислотное число, мг КОН/г	Массовая доля воды, %	Содержание Са, %	Уд. эл. проводимость водной вытяжки при 25°С, См/м	Тем-ра начала плавления, °С
Этиленгликольфталат (стеарат) кальция	ЭГФ(С)К	3,0	2,1	7,5	0,03	141
Глицеринфталат (стеарат) кальция	ГФ(С)К	1,2	1,6	7,2	0,02	142
Этиленгликольмалеинат (стеарат) кальция	ЭГМ(С)К	2,4	1,9	8,3	0,04	140
Глицеринмалеинат (стеарат) кальция	ГМ(С)К	1,5	1,7	7,8	0,01	145
Бутилмалеинат (стеарат) кальция	БМ(С)К	1,3	1,4	8,0	0,01	140
Бутилфталат (стеарат) кальция	БФ(С)К	2,1	1,5	7,8	0,03	141
Виколат (стеарат)кальция	В(С)К	1,9	1,9	7,4	0,04	140

Стабилизирующее действие новых стабилизаторов оценивали по перерабатываемости и ряду эксплуатационных характеристик получаемых пленок с

использованием базовой рецептуры. Результаты испытаний металлсодержащих стабилизаторов по сравнению эффективностью действия промышленного стабилизатора стеарата кальция приведены в табл. 10.

Таблица 10 – Стабилизирующее действие смешанных карбоксилатов кальция в ПВХ-пленках (базовая рецептура: ПВХ - 100 м.ч. : ДОФ- 40 м.ч.: соль кальция - 3 мас.ч.)

Стабилизатор	ЭГФ(С)К	ГФ(С)К	ЭГМ(С)К	ГМ(С)К	БМ(С)К	БФ(С)К	В(С)К	Стеарат Са пром
Время термостабильности, мин (175 °С)	30	28	31,5	27	29	30	28	24
Показатель текучести расплава, г/ 10 мин, при 180°С (10 кг)	2,1	1,9	1,7	2,3	2,0	1,9	1,8	1,1
Прочность при разрыве, МПа	14,4	15,5	17,9	15,4	15,2	16,4	14,8	14,0
Относительное удлинение при разрыве, %	106	101	117	114	120	104	93	100
Начальная степень белизны, %	78	78,5	79,5	80	78	80	79	78
Конечная белизна, % (ч/з 0,5 ч при 175 °С)	71	73	73,5	74,5	73	73	75	68
Относительная потеря степени белизны, %	8,9	7,0	7,5	6,8	6,4	8,7	5,3	12,8

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Производство металлсодержащих смазок полифункционального действия

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема промышленного производства металлсодержащих смазок (рис.15).

В объемный реактор с мешалкой (поз.1) снабженный рубашкой для обогрева, при непрерывном перемешивании загружают монокарбоновую кислоту (ВИК, олеиновая), оксид Me^{2+} , перемешивают в течение 10 мин, затем загружают глицерин. При синтезе металлсодержащих смазок на основе олеиновой и стеариновой кислоты реакционную смесь первоначально нагревают до 130°С, далее подъем температуры осуществляют со скоростью 10-15°С/ч до 160°С, на основе ВИК – сначала до 150°С, затем - до 200°С. Пары, выходящие с верха реактора направляются на охлаждение в конденсатор (поз.2). Конденсат поступает в флорентину (поз.3), где вода отделяется от органического слоя и сливается в приемник, а органический слой возвращается в реактор. Для облегчения отгонки паров воды и защиты реакционной массы от окисления в реактор подают азот. После прекращения отгонки воды, что определяется отсутствием потока в смотровом фонаре, из реактора отбирают пробу для определения кислотного числа. Процесс завершают при достижении значения кислотного числа в пределах 5-10 мгКОН/г. Продукт охлаждают при работающей мешалке до температуры до 40 ± 45°С, затем отправляют на упаковку.

Экономическая эффективность разработанного способа синтеза моноэфиров глицерина очевидна, поскольку при реализации в промышленности имеет место: упрощение технологии (отсутствуют стадии нейтрализации, промывки, осветления, осушки), энерго-, ресурсосбережение, увеличение производительности, повышение экологической безопасности, улучшение эксплуатационных показателей конечного продукта.

Одностадийный способ производства металлосодержащих смазок внедрен на Стерлитамакском ОАО «Каустик» (Пат. 2260020 РФ).

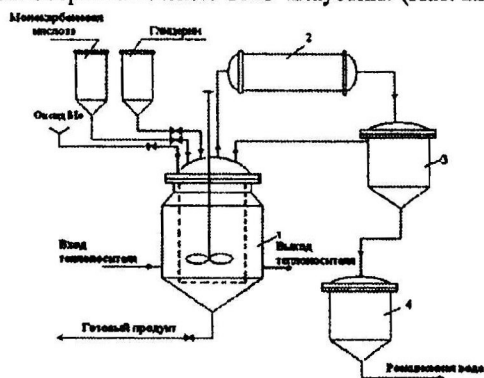


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема получения металлосодержащих смазок:

- 1 – реактор;
- 2 – конденсатор;
- 3 – флорентийский сосуд;
- 4 – приемник воды.

Производство стеаратов двухвалентных металлов

Изучение особенностей взаимодействия стеариновой кислоты с оксидами (гидроксидами) Me^{2+} в суспензии позволило предложить технологию одностадийного синтеза карбоксилатов металлов, в первую очередь, стеаратов кальция и бария в суспензии (рис.16).

В реактор (поз.1) при непрерывном перемешивании загружается дисперсионная среда, стеариновая кислота и гидроксид Me^{2+} . Процесс проводится сначала при постепенном подъеме температуры до $60^{\circ}C$, после достижения конверсии стеариновой кислоты 70% температуру поднимают до $75-80^{\circ}C$ со скоростью 3-5 $^{\circ}C/10$ мин. Процесс контролируется по уменьшению кислотного числа реакционной смеси, при достижении кислотного числа менее 1 мг КОН/г процесс считают завершенным и реакционную массу направляют на фильтрацию и сушку (поз. 2,3). Фильтрат возвращается в технологический цикл и используется в новых операциях синтеза без дополнительной ректификации. Одностадийный, от промышленного двухстадийного способа, отличается исключением стадии отмывки синтезированного продукта от хлоридов или других экологически неблагоприятных анионов, ускорением процесса синтеза и сушки готового продукта, энерго- и ресурсосбережением, а также высокой экологической безопасностью.

Полученные по новой технологии стеараты кальция и бария соответствуют техническим требованиям по высшему сорту, имеют сравнительно низкие значения удельной электропроводности водной вытяжки, что очень важно при использовании их в производстве электроизоляционных материалов.

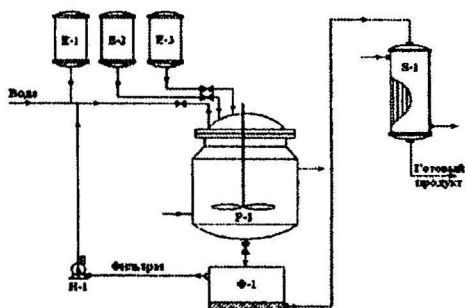


Рис. 16. Технологическая схема получения стеаратов Me^{2+} :

Е-3 – емкость для приема растворителя; S-1 – сушилка; Н-1 – насос; Р-1 – объемный реактор с мешалкой; Ф-1 – фильтр; Е-1 – емкость для приема стеариновой кислоты; Е-2 – емкость для приема оксида металла.

Способ производства стеаратов кальция (бария) в одну стадию в дисперсионной среде вода-ацетон, вода- изопропиловый спирт внедрен в промышленном масштабе на ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак), а в водной суспензии на Опытном заводе Академии наук Республики Башкортостан (Пат №№ 2124495, 2156758 РФ). Экономический эффект только с учетом экономии сырья, без учета интенсификации производства и выгоды связанной с исключением образования сточных вод, составляет Экономический эффект составляет 5000-6000 руб./т.

Использование химикатов-добавок в рецептурах ПВХ материалов

В результате проведенных исследований с использованием металлсодержащих смазок полифункционального действия разработаны рецептуры ПВХ материалов и внедрены на Стерлитамакском ОАО «Каустик», в частности: труб электротехнического назначения (патент РФ № 2004101991), полимерная композиция кабельного пластиката марки О-40 рец. ОМ-40 (патент РФ № 2004101994), пластизольная паста для декоративных скатертей (патент РФ 2004101992), клеящая паста для производства многослойного линолеума (патент РФ 2004101993), поливинилхлоридная композиция для профильно-погонажных изделий (патент РФ 2260020).

При получении труб, профильно-погонажных изделий введение металлсодержащих смазок повышает производительность экструзионной линии на 5-10 %. При этом улучшаются физико-механические показатели, а также термо- и цветостабильность и внешний вид полимерных изделий: поверхность становится ровной, глянцевой, полностью устраняется эффект «меления». Введение металлсодержащих смазок в рецептуры кабельных пластикатов повышает термостабильность и текучесть расплава композиций, гранулы получаются более однородными по размеру, уменьшается их слипаемость при пневмотранспортировке. В композициях ПВХ пластизолов металлсодержащие смазки являются эффективными регуляторами вязкости и улучшают эксплуатационные свойства готовых изделий.

С использованием смешанных карбоксилатов кальция полученных на основе моноалкилового эфира фталевой кислоты, стеариновой кислоты разработаны и предложены к внедрению: поливинилхлоридная композиция ленты ПВХ липкой (патент РФ 2211229), поливинилхлоридных пленок для консервации

машин, механизмов, авиационных изделий, общего назначения (патенты РФ №№ 2193581, 2193580), кабельный пластикат (патент РФ 2220165). Разработанные рецептуры прошли испытания в НТЦ ОАО «Каустик». Испытания показали, что полученные материалы полностью удовлетворяют требованиям: кабельный пластикат нормам ГОСТ 5960-72, пленки ГОСТ 16272, лента ПВХ липкая ТУ 6-01-0203314-122. Разработанные рецептуры позволяют повысить технологичность ПВХ композиций при переработке и получать материалы с улучшенными физико-механическими показателями.

ВЫВОДЫ

1. Созданы нетоксичные металлсодержащие добавки полифункционального действия, позволяющие повысить технологические свойства ПВХ композиций, интенсифицировать процесс их переработки и улучшить эксплуатационные свойства полимерных изделий. Разработаны принципиально новые энерго-, ресурсосберегающие, экологически безопасные технологии их получения на основе доступного отечественного сырья. Создана производственно-техническая документация, освоен промышленный выпуск нетоксичных металлсодержащих стабилизаторов, смазок ПВХ, которые успешно прошли промышленные испытания и внедрены в производство изделий из ПВХ.

2. Разработаны металлсодержащие смазки для ПВХ- композиций включающие моноэфиры глицерина на основе ВИК, олеиновой, стеариновой кислот, карбоксилатов Me^{2+} (Ca, Zn, Mg, Ca-Zn, Mg-Zn) и антиоксидантов (сера, ДФП). Сочетание этих компонентов обеспечивает полифункциональность действия смазок в композициях, что проявляется в повышении текучести расплава, динамической термостабильности ПВХ композиций, увеличении индукционного периода до начала выделения HCl, снижении скорости термического и термо-окислительного дегидрохлорирования ПВХ и стабилизации вязкости пластизолов.

Впервые исследованы основные закономерности реакции этерификации олеиновой, стеариновой и высших изомерных альфа-разветвленных монокарбоновых кислот глицерином, в присутствии в качестве катализаторов образующихся *in situ* карбоксилатов Ca, Zn, Mg или их смесей. Найден оптимальные условия взаимодействия органических монокарбоновых кислот с глицерином, позволяющие получать металлсодержащие смазки по энерго-, ресурсосберегающему, экологически безопасному способу и с высоким выходом. Определены условия включения катализаторов этерификации в состав целевых продуктов - металлсодержащих смазок, в качестве первичных термостабилизаторов - акцепторов HCl, исключив тем самым, традиционные при получении сложных эфиров, стадии нейтрализации, промывки, осветления и осушки. Показано, что использование антиоксидантов в процессе синтеза металлсодержащих смазок позволяет ингибировать процесс окисления моноэфиров глицерина, и улучшает цвет готового продукта.

3. Определены пределы совместимости металлсодержащих смазок с ПВХ. Установлено, что по характеру действия металлсодержащие смазки, полученные на основе ВИК, стеариновой кислоты относятся к смазкам внутрен-

не-внешнего (комбинированного) действия, а смазки, полученные на основе олеиновой кислоты, проявляют свойства внутренних смазок. Показано, что введение металлосодержащих смазок в ПВХ композиции позволяет значительно повысить текучесть расплава, динамическую термостабильность, снизить максимальные и равновесные крутящие моменты, время начала и окончания течения расплава, температуру расплава, что в целом свидетельствует об облегчении перерабатываемости полимера и, следовательно, возможности увеличения температурного интервала переработки ПВХ-композиций, повышения производительности перерабатывающего оборудования.

4. Установлено, что компоненты металлосодержащих смазок значительно снижают скорость термического и термоокислительного дегидрохлорирования, увеличивают индукционный период до начала выделения HCl. Наибольшее увеличение термостабильности как в статических, так и в динамических условиях обеспечивают смазки, содержащие кальций - цинковые или магний - цинковые соли монокарбоновых кислот. При этом индукционный период до начала выделения HCl из ПВХ увеличивается в 5-10 раз, динамическая термостабильность в 1,3-1,6 раза. Показано, что стабилизирующее действие металлосодержащих смазок обусловлено присутствием в их составе оптимального сочетания антиоксидантов и карбоксилатов двухвалентных металлов, действующих по различным механизмам, что обеспечивает повышение термо-, цветостабильности ПВХ. Использование смазок, полученных по традиционной технологии, не приводит к заметному снижению скорости термического и термоокислительного распада полимера.

5. Установлено, что металлосодержащие смазки на основе ВИК и олеиновой кислоты являются эффективными регуляторами вязкости ПВХ-пластизолов. Использование в пластизольных композициях металлосодержащих смазок в смеси с ДОФ снижают начальную вязкость полимерных паст и стабилизируют ее во времени, при этом одновременно улучшаются термо- и цветостабильность пленок.

6. Разработана принципиально новая одностадийная технология получения простых и соосажденных стеаратов двухвалентных металлов. Полученные стеараты металлов соответствуют техническим требованиям по высшему сорту, имеют низкое значение удельной электропроводимости водной вытяжки и обеспечивают высокие электроизоляционные свойства ПВХ материалов. Исследован процесс взаимодействия стеариновой кислоты с гидроксидами (оксидами) кальция и бария в суспензии (дисперсионная среда – вода, смесь воды со спиртами C₁-C₃ или ацетоном) и установлены основные закономерности протекания химического взаимодействия, определены оптимальные условия получения простых и соосажденных стеаратов кальция и бария в виде высокодисперсного однородного порошка.

7. Установлено, что процесс взаимодействия стеариновой кислоты с оксидами двухвалентных металлов в дисперсионных средах протекает на поверхности стеариновой кислоты по закономерностям гетерофазных топохимических реакций с одновременной реализацией эффекта Ребиндера, связанного с влиянием малых добавок поверхностно-активных веществ на механические свойства твердых тел. Процесс заметно интенсифицируется при использовании неоио-

ногенных поверхностно-активных веществ (неонол, ОП-10) или смесей вода:спирт (C₁-C₃) или вода:ацетон. Определена зависимость скорости турбулентной миграции от средней скорости потока сплошной среды и размера отделившихся частиц стеарата Me²⁺.

8. Разработаны новые добавки для ПВХ - композиций обладающие функциями термо-, цветостабилизатора и смазки - смешанные соли карбоксилатов кальция и бария на основе стеариновой кислоты и продуктов взаимодействия малеиновой и фталевой кислот с бутанолом, этиленгликолем и глицерином, а также с ВИК. Установлено, что смешанные карбоксилаты кальция по стабилизирующей эффективности превосходят стеарат кальция, при их использовании показатель текучести расплава ПВХ композиции увеличивается в 1,5-2 раза, что позволяет повысить производительность перерабатывающего оборудования или уменьшить общее количество смазок в композициях. Новые добавки имеют технологичную не пылящую выпускную форму и перспективны для промышленного использования.

9. На основе полученных по новым технологиям металлсодержащих добавок разработаны рецептуры поливинилхлоридных материалов: труб электротехнического назначения, профильно-погонажных изделий, кабельных пластиков, пластизолов, ленты ПВХ липкой, изоляционной ленты, пленок марки «ОН» и сельскохозяйственного назначения. Металлсодержащие добавки полифункционального действия обеспечивают высокую технологичность переработки ПВХ композиций, улучшают внешний вид полимерных изделий и повышают их эксплуатационные характеристики.

Разработанные технологии получения металлсодержащих добавок и созданные рецептуры ПВХ материалов внедрены в промышленное производство.

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Нафикова, Р.Ф. Новые стабилизаторы для поливинилхлорида – смешанные соли карбоксилатов металлов / Р.Ф. Нафикова, Э.И. Нагуманова, Я.М. Абдрашитов, К.С. Минскер // Пластические массы.- 2000. - № 5.- С.19-22.

2. Нафикова, Р.Ф. Одностадийный способ производства карбоксилатов металлов – стабилизаторов галогенидсодержащих полимеров / Р.Ф. Нафикова, Я.М. Абдрашитов, С.Р. Иванова, К.С. Минскер // Химическая технология. - 2001.- № 6.- С.8-12.

3. Нафикова, Р.Ф. Одностадийный энерго- и ресурсосберегающий способ производства металлсодержащей смазки «Викол» для ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ю.К. Дмитриев, Р.Н. Загидуллин // Химическая промышленность сегодня. - 2005. - № 8. - С.32-34.

4. Нафикова, Р.Ф. Исследование влияния металлсодержащих смазок на свойства поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Э.И. Нагуманова, В.С. Минкин, Р.Я. Дебердеев // Журнал прикладной химии. - 2006. - Т.79, № 2. - С.337-339.

5. Нафикова, Р.Ф. Изучение влияния моновиколатов глицерина на термостойкость поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина,

Ф.И.Афанасьев, Р.М. Ахметханов, Р.Я. Дебердеев // Пластические массы. - 2006. - № 11. - С.42-43.

6. Нафикова, Р.Ф. Перспективные направления получения стабилизаторов поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Ф.И. Афанасьев, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Н. Загидуллин, В.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. - 2006. - Т.13, № 3. - С.63-66.

7. Нафикова, Р.Ф. Синтез моноэфиров глицерина и изучение их совместимости с поливинилхлоридом / Р.Ф. Нафикова, Ф.И. Афанасьев, Л.А. Мазина, Р.М. Ахметханов, У.Ш. Рысаев, А.Б. Нафиков, Д.У. Рысаев // Башкирский химический журнал. - 2007. - Т.14, № 5. - С.21-23.

8. Нафикова, Р.Ф. Синергические стабилизирующие композиции для хлорсодержащих углеводородов / Р.Ф. Нафикова, У.Ш. Рысаев, А.Б. Нафиков, А.Т. Гильмутдинов // Башкирский химический журнал. - 2007. - Т.14, № 4. - С.32-36.

9. Нафикова, Р.Ф. Переработка непластифицированных ПВХ-композиций с использованием металл-содержащих лубрикантов / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев // Пластические массы. - 2008. - № 12. - С.45-47.

10. Мазина, Л.А. Регулирование реологических свойств ПВХ-пластизолов металлсодержащими моновиокатами глицерина / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер, Р.Н. Загидуллин, Р.Я. Дебердеев // Вестник Башкирского университета. - 2004. - № 2. - С.22-24.

11. Нафикова, Р.Ф. Металлсодержащие моновиокаты глицерина – эффективные механохимические стабилизаторы переработки непластифицированного ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин // Вестник Башкирского университета. - 2004. - № 2. - С.24-26.

Патенты, научные статьи в сборниках и материалах конференций:

12. Пат. 2124495 РФ, МПК⁷ C07C51/41, 53/126. Способ получения стеарата кальция / Я.М. Абдрашитов, Р.Н. Загидуллин, Ю.К. Дмитриев, З.Г. Расулев, Н.А. Островский, Р.Ф. Нафикова, А.С. Скачков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 97109775/04; заявл. 10.06.97; опубл. 10.01.99.

13. Пат. 2156758 РФ, МПК⁷ C07 C51/41, 53/126. Способ получения стеарата кальция / Я.М. Абдрашитов, Р.Н. Загидуллин, Ю.К. Дмитриев, Р.Ф. Нафикова, Н.А. Островский, З.Г. Расулев, А.А. Павлова; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 99106880/04; заявл. 05.04.99; опубл. 27.09.00.

14. Пат. 2160249 РФ, МПК⁷ C07C51/41, 53/126. Способ получения металлсодержащих стабилизаторов поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, В.Д. Шаповалов, Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, Р.Н. Загидуллин, Н.А. Островский, А.А. Павлова; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 99119521/04; заявл. 10.09.99; опубл. 10.12.00.

15. Пат. 2193580 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K5/00 // (C08K5/00, 5:10, 5:101) Поливинилхлоридная пленка / Р.Ф. Нафикова, Я.М. Абдрашитов, К.С. Минскер, Ю.К. Дмитриев, И.Н. Федотова, Э.И. Нагуманова, Ф.Т. Хабибуллин;

заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2001107387/04; заявл. 20.03.01; опубл. 27.11.02.

16. Пат. 2193581 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K5/00 // (C08K5/00, 5:10, 5:101) Поливинилхлоридная пленка / Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, К.С. Минскер, Р.Ф. Нафикова, Н.А. Островский, Г.В. Скоков, Ф.В. Биктимиров; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2001107388/04; заявл. 20.03.01; опубл. 27.11.02.

17. Пат. 2193582 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K13/02 Полимерная композиция / Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, К.С. Минскер, Р.Ф. Нафикова, И.Н. Федотова, М.М. Муратов, Ф.Т. Хабибуллин; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик» № 2001107444/04; заявл. 20.03.01; опубл. 27.11.02.

18. Пат. 2211229 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K13/02 // (C08K13/02, 3:04, 3:24, 5:10, 5:101) Поливинилхлоридная композиция / Я.М. Абдрашитов, Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Загидуллин, К.С. Минскер, И.Н. Федотова, А.А. Павлова, Ф.В. Биктимиров; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2001107389/04; заявл. 20.03.01; опубл. 27.08.03.

19. Пат. 2220165 РФ, МПК⁷ C08L27/06. Стабилизатор-антиоксидант / К.С. Минскер, Р.М. Ахметханов, Р.Г. Кадыров, С.Р. Иванова, Э.И. Нагуманова, С.Г. Хисматуллин, Ю.К. Дмитриев, М.М. Муратов, Р.Ф. Нафикова, Ф.В. Биктимиров, И.Н. Муллахметов, А.В. Виноградов; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2002103628/04; заявл. 08.02.03; опубл. 27.12.03.

20. Пат. 2260020 РФ, МПК⁷ C08L27/06, 27/24, C08K5/103. Способ получения металлосодержащих смазок для получения материалов из хлорсодержащих полимеров / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Дебердеев Р.Я., Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков, З.Г. Расулев; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004102009/04; заявл. 22.01.04; опубл. 10.09.05.

21. Пат. 2251557 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K13/12. Полимерная композиция / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101991/0; заявл. 22.01.04; опубл. 10.05.05.

22. Пат. 2251559 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K13/12. Полимерная композиция для кабельной пластиката / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101994/04; заявл. 22.01.04; опубл. 10.05.05.

23. Пат. 2251558 РФ, МПК⁷ C08L27/06, C08K13/02. Пластизоль / Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Загидуллин, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101992/04; заявл. 22.01.04; опубл. 10.05.05.

24. Пат. 2263129, МПК⁷ C09J127/06, C08L27/06. Клеящая паста «Пластизоль» / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Р.Я. Дебердеев, Р.Н. Загидуллин, М.М. Муратов, Г.В. Скоков; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2004101993/04; заявл. 22.01.04; опубл. 27.10.05.

25. Пат. 2339660, МПК⁷ C08L27/00, C08K3/06. Полимерная композиция для кабельного пластика / Д.Ю. Дмитриев, Ф.И. Афанасьев, А.В. Виноградов, Н.А. Андреев, Д.Л. Фомин, Р.Ф. Нафикова; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2006141989/04; заявл. 27.11.06; опубл. 27.11.08.

26. Пат. 2348664, МПК⁷ C08L27/06, C08K5/103, C07C69/02. Способ получения металлосодержащих смазок для поливинилхлорида / В.Ю. Дмитриев, Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». - № 2007133334/04; заявл. 05.09.07; опубл. 10.03.09.

27. Нафикова, Р.Ф. Нетрадиционный одностадийный синтез солей Me^{2+} высших карбоновых кислот – химикатов-добавок к полимерам / К.С. Минскер, С.Р. Иванова, Р.Ф. Нафикова // Сумма технологий. - 2001. - Т.4, № 2. - С.26-28.

28. Загидуллин, Р.Н. Синтез стабилизаторов для поливинилхлорида / Р.Н. Загидуллин, Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, Р.Ф. Нафикова, З.Г. Расулев, Н.А. Островский // Сб. научных трудов «Химия и химическая технология – настоящее и будущее». г. Стерлитамак. Изд. СГПИ. - 2000. - С.196-198.

29. Нафикова, Р.Ф. Новые стабилизаторы для поливинилхлорида – смешанные соли карбоксилатов кальция / Р.Ф. Нафикова, Я.М. Абдрашитов, К.С. Минскер // Труды СФ АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. Вып.2. Уфа. Изд. «Гилем». - 2001. - С.95-98.

30. Иванова, С.Р. Совершенствование технологии синтеза антиагломераторов для синтетических каучуков / С.Р. Иванова, Р.Ф. Нафикова, В.П. Захаров, К.С. Минскер // Труды СФ АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. Вып. 2. Уфа. Изд. «Гилем». - 2001. - С.235-237.

31. Иванова, С.Р. Одностадийный синтез некоторых стеаратов металлов – химикатов-добавок для полимеров / С.Р. Иванова, Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер, Я.М. Абдрашитов // Труды СФ АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. Вып.2. Уфа. Изд. «Гилем». - 2001. - С.237-240.

32. Минскер, К.С. Металлосодержащие стабилизаторы для галоидсодержащих полимеров на основе олигомерных высших изомерных насыщенных карбоновых кислот / К.С. Минскер, Р.Ф. Нафикова, Э.И. Нагуманова, Я.М. Абдрашитов. // Тезисы VII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры - 2000». - Пермь, 2000. - С.305.

33. Нафикова, Р.Ф. Ресурсосберегающая технология получения простых и смешанных карбоксилатов металлов – стабилизаторов галоидсодержащих полимеров и каучуков / Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер, Я.М. Абдрашитов, Ю.К. Дмитриев, С.Р. Иванова // Материалы II Всероссийской конференции «Отходы – 2000». Часть 1. - Уфа, 2000. - С.110-111.

34. Иванова, С.Р. Одностадийный синтез солей Me^{2+} высших насыщенных карбоновых кислот / С.Р. Иванова, Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер // Тез. докладов X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», совмещенная со II Кирпичниковскими чтениями «Дегградация и стабилизация полимеров». - Казань, 2001. - С.55.

35. Иванова, С.Р. Новый экологически чистый синтез термостабилизаторов для поливинилхлорида / С.Р. Иванова, К.С. Минскер, Р.Ф. Нафикова,

Я.М.Абдрашитов // Тез. докладов IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Москва. Изд. ИХФ РАН и фирмы «Ciba» (Швейцария). - 2001. - С.70.

36. Нафикова, Р.Ф. Смешанные соли карбоксилатов металлов – эффективные термостабилизаторы-акцепторы HCl при старении ПВХ / Р.Ф. Нафикова, К.С. Минскер, Я.М. Абдрашитов, С.Р. Иванова // Тез. докладов IX конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Москва. Изд. ИХФ РАН и фирмы «Ciba» (Швейцария). - 2001. - С.132.

37. Минскер, К.С. Новые лубриканты для поливинилхлорида – моновиколаты глицерина / К.С. Минскер, Ю.К. Дмитриев, Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Г.В. Скоков // Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - Т.3. - С.257.

38. Нафикова, Р.Ф. Эффективные химикаты-добавки для ПВХ на основе олигомерных высших изомерных кислот / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ю.К. Дмитриев, Р.Я. Дебердеев // Сб. тез. докл. Девятой Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. - Одесса, 2005. - С.334.

39. Нафикова, Р.Ф. Металлосодержащие моноэфиры глицерина – эффективные смазки ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Ф.И. Афанасьев, Г.М. Сидоров // Полимерные материалы XXI века: Материалы научно-практической конференции. - Москва, 2006. - С.18.

40. Нафикова Р.Ф. А. Влияние металлосодержащих смазок на реологические свойства ПВХ-композиций / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова // Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. - Уфа, 2006. - С.153-157.

41. Нафикова, Р.Ф. Получение металлосодержащих смазок и изучение их влияния на термостабильность поливинилхлорида / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова // Нефтепереработка и нефтехимия - 2006: Материалы Международной научно-практической конференции. - Уфа, 2006. - С.155-156.

42. Нафикова, Р.Ф. Получение металлосодержащих смазок для ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Ю.К. Дмитриев, Л.А. Мазина, Р.Н. Загидуллин, З.Г. Расулев, Г.В. Скоков // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. - Уфа, 2004. - С.42-46.

43. Мазина, Л.А. Использование отходов производства глицерина при получении металлосодержащей смазки ПВХ / Л.А. Мазина, Р.Ф. Нафикова, Р.Н. Загидуллин // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. - Уфа, 2004. - С.151.

44. Мазина, Л.А. Получение новых лубрикантов для поливинилхлорида на основе изомерных кислот и изучение их свойств / Л.А. Мазина, А.Б. Нафиков, Р.Ф. Нафикова, Р.М. Ахметханов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Материалы Всероссийской школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых - Уфа, 2007. - С.41.

45. Нафикова, Р.Ф. Использование отходов глицерина при получении металлосодержащей смазки ПВХ / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Г.В. Скоков, Р.Н. Загидуллин, Р.Я. Дебердеев // Материалы Всероссийской научно-практической

конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности». - Уфа, 2004. - С.42-46.

46. Нафикова, Р.Ф. Эффективные химикаты-добавки для ПВХ на основе олигомерных высших изомерных кислот / Р.Ф. Нафикова // Тез. IX Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2005». - Одесса, 2005. - С.334.

47. Нафикова, Р.Ф. Разработка рецептуры и технологии изготовления поливинилхлоридных труб / Р.Ф. Нафикова, Л.А. Мазина, Г.В. Скоков, И.Н. Федотова // Отчет о НИР с Госрегистрацией № 0120.0509848. - Sterlitamak, 2005. - С.39.

48. Нафикова, Р.Ф. Перспективы развития технологии получения стеаратов металлов / Р.Ф. Нафикова, Ф.И. Афанасьев, А.Б. Нафиков // Международная химическая ассамблея ICA-2006 Тез. докладов Научно-практической конференции «Полимерные материалы XXI века». - Москва, 2006. - С.22-23.

49. Мазина, Л.А. Получение новых лубрикантов для поливинилхлорида на основе изомерных кислот и изучение их свойств / Л.А. Мазина, А.Б. Нафиков, Р.Ф. Нафикова, Р.М. Ахметханов // Тезисы докладов Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». - Уфа, 2007. - С.41.

50. Нафикова, Р.Ф. Перспективы развития производства стабилизаторов хлорсодержащих углеводородов / Р.Ф. Нафикова, А.Б. Нафиков, А.Т. Гильмутдинов, У.Ш. Рысаев, В.У. Рысаев // Материалы VIII международной научной конференции. Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела. - Уфа, 2007. - С.62-63.

51. Нафикова, Р.Ф. Синтез и изучение новых комплексных термостабилизаторов для поливинилхлорида / Р.Ф. Нафикова, Г.М. Сидоров, А.Б. Нафиков, У.Ш. Рысаев, А.Т. Гильмутдинов // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - Москва, 2007. - С.413.

Соискатель



Р. Ф. Нафикова

Заказ № 241

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казань, ул.К.Маркса, 68

